

锂钛氧嵌锂负极材料的研究进展

杨建文^{1,2}, 颜波¹, 叶璟¹, 李雪¹

(1. 桂林理工大学 广西电磁化学功能物质重点实验室, 广西 桂林 541004)

(2. 广西建筑新能源与节能重点实验室, 广西 桂林 541004)

摘要: 目前锂离子电池主要受制于安全性能、大功率性能和制造成本, 新型高性能锂钛氧基负极材料有望解决这些问题, 在动力型和储能型锂离子电池中获得应用。本文对 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 LiTi_2O_4 、 $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 、 $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 等系列锂钛氧嵌锂化合物的晶体结构、电化学性能、制备方法、化学改性、应用研究等方面的重要成果进行了较全面的阐述, 并指出了未来研究发展方向。

关键词: 锂钛氧嵌锂化合物; 负极材料; 锂离子电池

中图分类号: TM911; TM910.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)01-0255-06

锂离子电池具有工作电压高、比能量大、循环寿命长、自放电率小、环境友好等优点, 极大地推动了便携式电子产品的成长, 其在动力电源和可再生能源存储领域的应用已成为未来发展的焦点^[1-3]。目前, 商业锂离子电池采用的碳素负极材料的大功率性能较差, 且存在严重的安全隐患, 是制约锂离子电池发展的一个关键因素。因此, 研究人员正在积极研发新型替代材料。在众多非碳系负极材料中, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 脱嵌锂电位高, 充放电过程中不易析出金属锂, 不易生成 SEI 膜, 使得安全性能大大提高; 脱嵌锂过程中晶格参数几乎不发生变化, 循环性能非常稳定; 纳米及改性 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 具有优良的大电流和低温充放电性能^[4]。因而, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 及其它锂钛氧类嵌锂化合物已成为锂离子电池的研究热点。本文主要对 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 LiTi_2O_4 、 $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 、 $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 等锂钛氧化物的晶体结构、电化学性能、制备方法、化学改进及其应用等的最新研究成果进行了综述。

1 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 为尖晶石结构(空间群为 $\text{Fd}\bar{3}m$), O^{2-} 居于 32e 位构成面心立方点阵, 部分 Li^+ 居于四面体 8a 位, 剩余的 Li^+ 和 Ti^{4+} 以 1:5 的比例随机分布于八面体 16d 位, 其结构可写成 $[\text{Li}_3]^{8a}[\text{LiTi}_5]^{16d}[\text{O}_{12}]^{32e}$ 。该结构中具有可供锂离子快速迁移的三维离子通道, Li^+ 沿着 8a-16c-8a 或 8a-16c-48f-16d 路径迁移^[5], 最多嵌入

3 mol Li^+ , 生成岩盐结构 $[\text{Li}_7]^{16c}[\text{LiTi}_5]^{16d}[\text{O}_{12}]^{32e}$, 理论比容量约 175 mAh/g。嵌锂过程中晶胞参数从 0.835 95 nm 变化为 0.835 38 nm, 晶胞体积变化率仅 0.2%^[6], 是“零应变”电极材料。嵌锂反应在 1.55 V (vs. Li/Li^+) 左右为两相过程, 比容量的 80% 以上集中在电位平台区域, 有利于电池稳定地输出能量和进行安全管理。

实际上 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的嵌锂产物 $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 在较低电位下还可以继续嵌锂。Zhong 等^[7]利用第一性原理结合 VASP 计算表明, $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的 8a 位能够进一步嵌入 1.5 mol Li^+ 形成 $\text{Li}_{8.5}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 晶胞体积膨胀率仅为 0.4%, 嵌锂电位为 0.05V (vs. Li/Li^+), 理论比容量为 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的 1.5 倍, 约 260 mAh/g; Wagemaker^[8, 9]等利用密度泛函理论研究表明, 纳米 $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 表面扭曲的 TiO_6 八面体有效屏蔽了 8a 位与 16c 位间的库仑斥力, 使得 Li^+ 可以沿着晶面 (100)、(110) 和 (111) 进一步嵌入, 且嵌锂电位低至 0.0V 时, 3 个晶面嵌锂产物分别为 $\text{Li}_{7.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{7.5}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 和 $\text{Li}_{8.5}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; Ge 等^[10]研究表明, 在 2.5~0.01 V 电位区间内, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 可容纳 5 mol Li^+ , 理论比容量达 293 mAh/g, 该值仅受 Ti^{4+} 数量的限制, 与结构中可接受锂嵌入的八面体/四面体空位无关。作者认为, 增加的比容量主要集中于 0.6 V (vs. Li/Li^+) 以下, 可能面临电解液副反应和析锂等问题, 值得深入研究。

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的电子电导率仅为 $10^{-13} \text{ S cm}^{-1}$, 对其大

收稿日期: 2014-01-07

基金项目: 国家自然科学基金 (51164006)

作者简介: 杨建文, 男, 1968 年生, 博士, 教授, 桂林理工大学化学与生物工程学院, 广西 桂林 541004, 电话: 0773-5896446, E-mail: yangjw@glut.edu.cn

电流性能不利。纳米 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的锂离子和电子迁移路径显著缩短, 具有优异的大电流性能, 是目前研究的热点。溶胶-凝胶法、水热法等湿化学是制备纳米材料的有效途径。郝等^[11]通过水热和离子交换两步合成了纳米棒状 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 其在 50 mA/g 电流密度下首次放电比容量高达 193.1 mAh/g, 并具有良好的结构稳定性和热稳定性。Tang 等^[12]采用水热法合成了由纳米片组成的空心球体结构的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 该结构提供的空隙使电解液更好地渗透到活性材料表面^[13], 其 50 C 倍率下的放电比容量达 131 mAh/g。Feckl 等^[14]采用溶剂热反应法合成了由纳米晶 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (3~4 nm) 互连组成的多孔框架结构产物, 其 1~50 C 倍率下的比容量均为 175 mAh/g, 100 C 和 800 C 倍率下的比容量分别为理论值的 96% 和 73%, 且 100 C 倍率下循环 500 次和 1000 次后容量保持率分别为 98% 和 89%。

用 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Zr^{4+} 、 Nb^{4+} 、 Mo^{4+} 、 Ta^{5+} 、 V^{5+} 等异种金属离子取代 Li^+ 、 Ti^{4+} , 用 F^- 和 Br^- 等非金属离子部分取代 O^{2-} , 能够改变 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的电子电导率、比容量和循环稳定性等性能。Chen 等^[15]用 Mg^{2+} 部分取代 Li^+ , 掺杂产物 $\text{Li}_{3-x}\text{Mg}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($0 < x \leq 1$) 的电导率均高达 $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$, 其中 $\text{Li}_{3.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 在 17 C 倍率下的放电比容量为 63 mAh/g; Yang^[16]、Zhao^[17] 等研究表明, Al^{3+} 掺杂可以显著改善 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的电化学反应可逆性和倍率性能; Yi 等^[18]制得极化小、循环稳定性高的 $\text{Li}_4\text{Ti}_{4.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_{12}$, 在 0~2 V 电压范围内循环 130 次后其容量仍保持 229 mAh/g。

表面修饰改性同样能够改善 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的电化学性能。Wang 等^[19]通过苯胺原位聚合包覆纳米 TiO_2 制得尺寸为 50~70 nm 的碳包覆 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 在 0.1、3.0 A/g 电流密度下的比容量分别达 160、70 mAh/g。Park 等^[20]将 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 表面氮化生成了 TiN 导电覆盖层, 显著提高了倍率性能, 其 10 C 倍率下的比容量比原始材料提高了 6 倍, 达到 120 mAh/g。Liu 等^[21]在纳米 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 颗粒表面化学沉积纳米 Ag, 在 0.2 C 下的首次放电比容量为 191 mAh/g, 30 C 下的比容量为 131 mAh/g。Huang 等^[22]在 H_2 、 N_2 混合气氛下高温烧结制得 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Cu}_x\text{O}$ 复合物, 在 10 C 倍率下循环 100 次后放电比容量为 137.6 mAh/g, 容量损失为 5.56%。Wang 等^[23]采用水热法在 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 纳米片表面外延生长包覆金红石型 TiO_2 , 有效提高了锂离子扩散迁移能力, 材料在 5 和 20 C 倍率下循环 100 次后的放电比容量分别为 168 和 149 mAh/g, 在 60 C 下的首次放电比容量为 110 mAh/g。

2 LiTi_2O_4

LiTi_2O_4 是首例发现临界温度 $T_c > 10 \text{ K}$ 的超导体, 具有尖晶石和斜方锰矿两种同质异形体, 前者在温度低于 875 °C 时稳定, 后者在温度高于 925 °C 时稳定。在尖晶石结构中, O^{2-} 居于 32e 位构成面心立方点阵, Ti^{4+} 和 Ti^{3+} 占据 16d 位, Li^+ 占据 16c 位和 8a 位; 在斜方锰矿结构中, O^{2-} 、 Ti^{4+} 和 Ti^{3+} 分布与尖晶石结构相似, 但 Li^+ 分布位置目前存在不同的研究结果^[24]。

LiTi_2O_4 理论上能嵌入 1 mol Li^+ 生成 $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$, 理论比容量约为 160 mAh/g。其中, 尖晶石结构 LiTi_2O_4 的嵌锂电位为 0.94~1.50 V (vs. Li/Li^+)^[25-27], 实验可逆比容量为 120~140 mAh/g; 斜方锰矿结构 LiTi_2O_4 的嵌锂电位为 1.33~1.40 V (vs. Li/Li^+)^[28,29], 实验可逆比容量为 100 mAh/g。 LiTi_2O_4 也可脱出 1 mol Li^+ , 其理论比容量高达 336 mAh/g^[30]。尖晶石结构 LiTi_2O_4 的脱锂电位约 3.0V (vs Li/Li^+), 但过程不可逆^[28]; 斜方锰矿结构 LiTi_2O_4 的脱锂平台电位为 1.9~2.3 V (vs Li/Li^+), 实验比容量为 110 mAh/g, 循环稳定性良好^[29]。

尖晶石结构 LiTi_2O_4 电化学嵌锂时, Li^+ 迁移路径与 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 类似, 其晶格常数由 0.8405 nm 减小为 0.8380 nm^[31], 据此估算其晶胞体积变化小于 0.9%; 斜方锰矿结构的 LiTi_2O_4 嵌锂时, 结构发生一定程度的扭曲, 其晶胞体积膨胀约 0.9%^[24]。可见, LiTi_2O_4 嵌锂时体积效应较小, 也是一种循环性能较好的电极材料。 LiTi_2O_4 室温下粉末电导率为 $5.56 \times 10^2 \text{ S cm}^{-1}$, Li^+ 扩散系数为 $2.8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ^[32], 两者均远高于 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。因此, LiTi_2O_4 比 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 更适合大电流使用。 LiTi_2O_4 较系统的制备进展可参考文献[25, 30], 此处不再赘述。然而, 各种方法制备的 LiTi_2O_4 中均含有少量金红石等杂质相。作者课题组目前正在开展原位碳热还原制备纯相 LiTi_2O_4 的基础相图研究工作。

LiTi_2O_4 超导体及其拟似物 LiTiMeO_4 ($\text{Me}=\text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$) 的嵌锂特性也引起了研究人员的重视。Kuhn 等^[28]采用第一性原理和实验研究表明, 尖晶石结构的 LiTiMeO_4 在温度低于 1600 °C 时可以转变成斜方锰矿相。其中, LiTi_2O_4 的相转变温度为 950 °C, LiTiVO_4 的相转变温度为 1050 °C, LiTiCrO_4 的相转变温度为 900~1250 °C, 但尖晶石相 LiTiMnO_4 和 LiTiFeO_4 在 925~1400 °C 温度范围内受动力学因素和结构的影响不发生相转变。电化学测试表明, 尖晶石相 LiTiMeO_4 ($\text{Me}=\text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$) 的嵌锂平台电位分别为 2.85^[33], 1.5^[34], 1.5^[35], 0.75 V^[36], 比容量分别为 90、150、40、75 mAh/g, 但受微观结构限制, 脱锂过程几乎不可逆。斜方锰矿相 LiTiMeO_4 ($\text{Me}=\text{V}, \text{Cr}$) 嵌锂电位均为 1.5

V (vs. Li/Li⁺), 可逆比容量分别为 155 和 100 mAh/g, 其脱锂电位分别为 3.1 和 4.2 V (vs. Li/Li⁺), 可逆比容量分别为 60 和 100 mAh/g。因此, 斜方锰矿相 LiTiMeO₄ (Me=V, Cr) 有可能用作锂离子电池正极材料^[28,29,37]。

3 Li₂Ti₃O₇

Li₂Ti₃O₇ 具有斜方锰矿结构 (Pnma) 和三钛钛酸钠型层状结构 (P2₁/m) 2 种同质异形体。斜方锰矿结构 Li₂Ti₃O₇ 由共边和共角的 (Ti, Li)O₆ 八面体构成 *c* 轴向一维开放性通道骨架, 部分 Li⁺ 位于通道中的氧四面体间隙, 嵌入 Li⁺ 占据骨架通道中空的氧四面体间隙。其室温电导率为 4.05×10⁻⁷ S cm⁻¹^[38], 理论嵌锂量为 2.28 mol, 比容量为 235 mAh/g, 嵌锂电位曲线呈现 3 个不同梯度的斜坡, 表明嵌锂过程出现 2 个连续的固溶体和 1 个两相平衡区域, 平均嵌锂电位约 1.4 V (vs. Li/Li⁺), 但因毗连的氧四面体间隙间距较小, 导致 Li-Li 库仑斥力较大, 实验比容量仅约 150 mAh/g^[39,40]。层状结构的 Li₂Ti₃O₇ 由 3 个强烈扭曲的 TiO₆ 八面体构成 [Ti₃O₇]²⁻ 基本骨架, 锂离子位于层间氧四面体间隙中^[41-43], Li⁺ 嵌入时占据层间剩余的氧四面体间隙, 其脱嵌锂电位和实验比容量与斜方锰矿相类似。

Dompablo 等^[39] 研究发现, 斜方锰矿结构的 Li₂Ti₃O₇ 嵌锂前晶格参数 *a*=0.501 58(6) nm, *b*=0.954 8(1) nm, *c*=0.294 60(4) nm, 完全嵌锂后 *a*、*c* 分别降低 1.6%、1.5%, *b* 增加 2.1%, 晶胞体积变化不超过 2%。2 种结构的 Li₂Ti₃O₇ 发生嵌锂反应后晶体体积均未发生显著的变化, 因而循环稳定性较好^[39-43]。

斜方锰矿结构 Li₂Ti₃O₇ 的合成方法有固相法和溶胶-凝胶法。Bohnke 等^[44] 通过低温 (750 °C/24 h)、高温 (1050 °C/72 h) 两段烧制和淬火工序制得纯斜方锰矿结构 Li₂Ti₃O₇; Chen 等^[45] 通过溶胶-凝胶法制得片状前躯体, 经过 400、1100 °C 下两段烧制制得斜方锰矿结构 Li₂Ti₃O₇。值得注意的是斜方锰矿结构的 Li₂Ti₃O₇ 的相稳定性随温度区间而变化, 制备过程中需要采取淬火降温。

层状结构 Li₂Ti₃O₇ 可采用熔盐离子交换法制备。Chiba 等^[43] 将 Na₂Ti₃O₇ 加入到 280 °C 的 LiNO₃-LiCl 熔融盐中, 于 260 °C 下保温 10 h, 经醇洗、干燥后得到最终产物, 其首次嵌锂比容量为 147 mAh/g, 但随着循环次数增加容量快速衰减, 稳定可逆容量约 80 mAh/g。该方法无法实现 Na/Li 离子的完全交换, 导致材料脱嵌锂性能受剩余 Na 含量的影响较大。

Li₂Ti₃O₇ 实际容量远低于理论值, 并且容量衰减较快, 为此研究者尝试了离子掺杂和碳修饰等改性措

施。Thournout 等^[46] 通过 Fe/Ni 共掺杂, 较好地改善了斜方锰矿结构 Li₂Ti₃O₇ 的循环稳定性, 但其首次放电容量略有降低, 为 120 mAh/g。Villevieille 等^[47] 在 Ar/H₂ 气氛下通过原位碳热法制得斜方锰矿结构的 Li₂Ti₃O₇, 碳能够部分取代锂插入到晶格通道中, 其 0.1 C 下首次嵌锂容量为 190 mAh/g, 并具有良好的容量保持率。Ma 等^[40] 研究发现, 室温下斜方锰矿结构的 Li₂Ti₃O₇ 充放电比容量值较接近, 但 70 °C 下其首次嵌、脱锂容量分别为 245、120 mAh/g。产生明显差异的原因可能是高温脱、嵌锂过程中出现的岩盐相导致其晶体结构发生了不可逆破坏。后续研究发现, 掺杂 Fe 可提高其高温结构稳定性和循环性能, 其 70 °C 下首次脱锂容量提高至 170 mAh/g。

4 Li₂Ti₆O₁₃

Li₂Ti₆O₁₃ 属于单斜晶系, 其空间群为 C2/m, 由 3 个共边扭曲的 TiO₆ 八面体交错排列构成 [Ti₆O₁₃]²⁻ 基本骨架, 在 *b* 轴向具有一维开放性间隙通道, Li⁺ 占据通道中 4*i* 位偏离 4 个氧组成的扭曲二维平面中心, 其晶格常数为 *a*=1.530 65(4) nm, *b*=0.374 739(8) nm, *c*=0.914 04(2) nm, β=99.379(2)°^[48-51]。Kataoka 等^[51] 利用第一性原理和原位 XRD 研究表明, Li₂Ti₆O₁₃ 的能隙值约为 3.0 eV, 电子导电率约 4.19×10⁻⁷ S cm⁻¹; Li₂Ti₆O₁₃ 在低于 600 °C 时能稳定存在, 在 700 °C 左右分解生成尖晶石型 Li₄Ti₅O₁₂ 和金红石型 TiO₂。Li₂Ti₆O₁₃ 理论上能嵌入 6 mol Li⁺, 使 Ti⁴⁺ 完全还原为 Ti³⁺, 其理论比容量高达 320 mAh/g, 平均嵌锂电位为 1.50 V (vs. Li/Li⁺)。然而, 实验条件下其最大嵌锂量低于 5.5 mol Li⁺, 且首次放电存在不可逆相变, 使初始放电比容量损失达 30%~50%^[50,51], 后续可逆循环容量为 90~170 mAh/g^[50,51], 平均嵌锂电位为 1.7 V (vs. Li/Li⁺)。Pérez-Flores 等^[49] 研究表明, 对于 Li_{2+x}Ti₆O₁₃ 嵌锂反应, 当 0<*x*<0.5 和 *x*>4.2 时, 形成固溶体, 其嵌锂电位分别为 1.65 和 0.9 V (vs. Li/Li⁺); 当 0.5<*x*<4.2 时, 为两相平衡区域, 其平台电位为 1.47 V (vs. Li/Li⁺)。

Li₂Ti₆O₁₃ 可利用熔盐离子交换法由其钾盐 K₂Ti₆O₁₃ 或钠盐 Na₂Ti₆O₁₃ 制得^[52]。Pérez-Flores 等^[48-50,53] 采用高温固相法和溶胶-凝胶法先合成 Na₂Ti₆O₁₃ 基体, 再按化学计量比将其与 100% 过量的 LiNO₃ 混合制团, 在空气中于 325~350 °C 下保温 4 d, 经粉碎、水洗、干燥和过筛后得到微米级 Li₂Ti₆O₁₃。熔盐温度对产物组成和电化学性能影响较大, 温度略高, 会生成杂质, 降低可逆容量; 温度略低, 导致离子交换不完全。其最佳交换温度为 325 °C。Li₂Ti₆O₁₃ 在 C/12 倍率下恒

流充放电测试表明,其首次放电比容量为 250 mAh/g,稳定可逆容量约 170 mAh/g,稳定循环的库仑效率达 95%;而其 1 C 倍率下的可逆容量为 100 mAh/g。Kataoka 等^[51]采用类似的固相法合成 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 前躯体,在 290~380 °C 温度范围内,随着离子交换温度升高, Na^+ 的残留量逐渐下降。当温度为 380 °C 时,基本实现了完全离子交换(残留 Na^+ 质量分数小于 0.04%)。 $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 在 10 mA/g 电流密度下的首次嵌锂容量超过 200 mAh/g,其平均嵌锂电位为 1.50 V (vs. Li/Li^+),而后续循环中平台随即消失,充放电曲线在 1.6~2.1 V 电位范围内呈斜坡,可逆容量由 210 mAh/g 衰减为 90~95 mAh/g。

此外, J. C. Pérez-Flores 等^[53]以 $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 作基体,在 125 °C 下用 HNO_3 溶液或熔融 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ 作为交换剂,制得纯相 $\text{H}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 。对 $\text{H}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 进行电化学嵌锂性能测试,其首次放电比容量高达 315 mAh/g,可逆比容量为 170 mAh/g,平均电位为 1.7 V (vs. Li/Li^+),0.5 C 倍率下循环 50 次后放电比容量为 106 mAh/g。

5 应用研究进展

锂钛氧类化合物的脱嵌锂反应为 $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ 氧化还原电对特征,平均电位约为 1.5 V (vs. Li/Li^+),可以与多孔炭、 LiNiO_2 、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMPO_4 、 LiMSiO_4 ($M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) 等正极材料组成开路电压为 3.8~1.8 V 的新型锂离子电池。其中, Altair Nanomaterials 公司研制的新型“ LiMn_2O_4 /纳米 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ”锂离子电池,容量比普通锂离子电池高 10 倍,25 °C,10 C 倍率下充放电 2.5 万次循环后电池容量仍保持 80% 以上,制作 2.5 Ah 的 HEV 电池以 8 C 倍率充放电,可以循环 6000 次以上。Jung 等^[54]研制的“ $\text{Li}[\text{Ni}_{0.45}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{1.45}]\text{O}_4/\text{C}-\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ”电池工作电压约 3 V,1 C 倍率下比容量达 128 mAh/g,500 次充放电循环容量损失率为 14.6%, -20~50 °C 温度范围内百次充放电循环没有明显的容量损失,能量密度高达 372 Wh/kg (或 540 Wh/L)。N. Li 等^[55]采用水热法将 LiFePO_4 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 分别原位沉积于三维网状石墨烯集流体上作为正负极,以 $\text{LiPF}_6\text{-EC-DC}$ 作为电解液,组装成厚度仅 800 μm 的超薄轻柔性锂离子电池,其 0.2 C 下的首次放电比容量为 143 mAh/g,10 C 倍率下百次循环后比容量为 117 mAh/g,容量保持率高达 96%。将电池反复弯折成直径小于 5 mm 的圆环,其结构和电化学性能几乎不受影响,该柔性电池可以满足诸多特殊场合的应用;东芝公司开发的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiCoO}_2$ 单体电池产品 SCiB (super charge ion battery) 具有安全性高、超快速充电和长寿命优势,其在 12 C

快速充电条件下仅 5 min 即可充电 90% 以上,电池在快速充放电条件下 (25 °C, 10 C/42 A 充电, 15 A 放电) 即使反复充放电约 6000 次,容量降低仅约 18%,且可在寒冷地区使用;该公司最新开发的 HEV 用 SCiB 电池容量为 3.3 Ah,输出/输入功率密度均为 3900 W/kg 左右,其高效、平缓的输入输出性能能满足汽车多变的运行状态。目前,国内的重庆恒通、珠海银通以及深圳贝特瑞等少数几家企业在生产和使用 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料。重庆恒通将可快速 (10 min) 充电的钛酸锂电池用作客车动力系统,经过一年多试验运行,行驶 5 万多公里,充电 2000 多次,在山地和 44 °C 高温的考验下,其发热温度较磷酸锂电池低 10 °C 左右,拆下电池组经测试,衰减不到 1%。这表明 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 作为动力电池负极材料很有希望率先获得应用。

此外, Persi 等^[56]组装了“ $\text{LiTi}_2\text{O}_4 | (\text{LiClO}_4\text{-EC-PC-PVdF})$ 凝胶 | LiFePO_4 ”电池,其工作电压在 2 V 以上,非常稳定,在 C/10、C/5 倍率下的充放电容量均约 140 mAh/g。不足之处是工作电位较低,但是其可靠性、安全性、低成本、环境友好、易薄层化等优良性能完全可以弥补该不足。Aravindan 等^[57]组装了“ $\text{LiCrTiO}_4 | (\text{LiPF}_6\text{-EC-DEC}) | \text{LiMn}_2\text{O}_4$ ”电池,其在 15 mA/g 电流密度下首次放电比容量为 101 mAh/g,平均平台电压约 2.5 V,50 次循环容量保持率为 88%,且除首次外,后续循环库仑效率都超过 99%。首次容量衰减较快,与 LiMn_2O_4 结构稳定性密切相关,而通过纳米化或包覆改性可明显改善其不足。

Zhao 等^[58]以 1 mol/L $\text{NaClO}_4\text{-PC}$ 为电解质溶液,将 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 与金属钠组装成新型钠离子电池,其 0.1 C 下的首次放电比容量高达 182 mAh/g,可逆比容量为 145 mAh/g,嵌钠平均电位约 1.0 V (vs. Na/Na^+),比 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 嵌锂电位低约 0.55 V。此工作开辟了 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电极材料研究应用新领域。

6 结 语

锂钛氧嵌锂化合物作为一类安全、大功率、长寿命型锂离子电池负极替代材料,在比容量、电导率、化合物种类及其它性能方面已被广泛研究。其中, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 在纳米化制备方法和表面改性方面取得了许多标志性的研究成果,已开始进入实用化阶段,今后在降低生产成本,消除电池析气效应,及电池组整装应用系统开发方面需要重点研究; LiTi_2O_4 电导率、大电流性能好,但其纯相产物较难制备,如果此问题得到解决,将有望获得实际应用; $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 、 $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 等其他锂钛氧化物在电导率、理论比容量等方面存在一定优势,但是在可逆比容量、循环性能和制备方

法的简易性等方面无法与 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 相比拟, 今后需开展大量工作。总之, 通过科研工作者的不懈努力, 原料丰富、安全、稳定、大电流性能好、成本较低的锂钛氧化物负极材料定会脱颖而出, 真正推动动力型和储能型锂离子电池的产业化。

参考文献 References

- [1] Manthiram A. *J Phys Chem Lett*[J], 2011, 2(3): 176
- [2] Bruce P G, Scrosati B, Tarascon J M. *Angew Chem Int Ed*[J], 2008, 47(16): 2930
- [3] Jeong G J, Kim Y U, Kim H S *et al. Energy Environ Sci*[J], 2011, 4(6): 1986
- [4] Ge Hao(葛昊), Li Ning(李宁), Li Deyu(黎德育). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(S3): 697
- [5] Wilkening M, Amade R, Iwaniak W *et al. Phys Chem Chem Phys*[J], 2007, 9(10): 1239
- [6] Chen Z H, Belharouak I, Sun Y K *et al. Adv Funct Mater*[J], 2013, 23(8): 959
- [7] Zhong Z, Ouyang C, Shi S *et al. Chem Phys Chem*[J], 2008, 9(14): 2104
- [8] Ganapathy S, Wagemaker M. *ACS Nano*[J], 2012, 6(10): 8702
- [9] Wagemaker M, Mulder F M. *Acc Chem Res*[J], 2012, 46(5): 1206
- [10] Ge H, Li N, Li D *et al. J Phys Chem C*[J], 2009, 113(16): 6324
- [11] Xi Kai(郗凯), Li Ying(李颖). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(11): 2051
- [12] Tang Y F, Yang L, Fang S H *et al. Electrochim Acta*[J], 2009, 54(26): 6244
- [13] Sorensen E M, Barry S J, Jung H K *et al. Chem Mater*[J], 2006, 18(2): 482
- [14] Feckl J M, Fominykl K, Doblinger M *et al. Angew Chem Int Ed*[J], 2012, 51(30): 7459
- [15] Chen C H, Vaughey J T, Jansen A N *et al. J Electrochem Soc* [J], 2001, 148(1): 102
- [16] Yang Jianwen(杨建文). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Changsha: Central South University, 2005
- [17] Zhao H, Li Y, Zhu Z *et al. Electrochim Acta*[J], 2008, 53(24): 7079
- [18] Yi T F, Shu J, Zhu Y R *et al. J Power Sources*[J], 2010, 195(1): 285
- [19] Wang Y G, Liu H M, Wang K X *et al. J Mater Chem*[J], 2009, 19(37): 6789
- [20] Park K S, Benayad A, Kang D J *et al. J Am Chem Soc*[J], 2008, 130(45): 14 930
- [21] Liu Z M, Zhang N Q, Wang Z J *et al. J Power Sources*[J], 2012, 205(1): 479
- [22] Huang S H, Wen Z Y, Zhu X J *et al. J Electrochem Soc*[J], 2005, 152(7): 1301
- [23] Wang Y Q, Gu L, Guo Y G *et al. J Am Chem Soc*[J], 2012, 134(18): 7874
- [24] Kuhn A, Baetz C, Garc ía-Alvarado F. *J Power Sources*[J], 2007, 174(2): 421
- [25] Yang J W, Jiang Z, Chen Y Z *et al. Ionics*[J], 2010, 16(5): 425
- [26] Manickam M, Takata M. *J Power Sources*[J], 2003, 114(2): 298
- [27] Bhattacharya J, Ven A V D. *Phys Rev B*[J], 2010, 81(10): 104 304
- [28] Kuhn A, Carrasco P D, Dompablo M E A *et al. Inorg Chem*[J], 2007, 21: 3375
- [29] Kuhn A, Mart ín M, Alvarado F G. *J Solid State Chem*[J], 2010, 183(1): 20
- [30] Yang Jianwen(杨建文), Zhao Jiang(赵江), Chen Yongzhen(陈永珍) *et al. Chemistry*(化学通报)[J], 2008, 71(12): 918
- [31] Colbow K M, Dahn J R, Haering R R. *J Power Sources*[J], 1989, 26(3-4): 397
- [32] Santos M A, Gracia L, Beltr án A *et al. Phys Rev B*[J], 2008, 77(8): 85 112
- [33] Barker J, Saidi M Y, Swoyer J L. *Solid State Ionics*[J], 2004, 167(3-4): 413
- [34] Ohzuku T, Tatsumi K, Matoba N *et al. J Electrochem Soc*[J], 2000, 147(10): 3592
- [35] Arillo M A, Cuello G, López M L *et al. Solid State Sciences* [J], 2005, 7(1): 25
- [36] Robertson A D, Tukamoto H, Irvine J T S. *J Electrochem Soc*[J], 1999, 146(11): 3958
- [37] Kuhn A, Mart ín M, Alvarado F G. *Z Anorg Allg Chem*[J], 2008, 634(5): 880
- [38] Boyce J B, Mikkelsen J C. *J Solid State Communications*[J], 1979, 31(10): 741
- [39] Dompablo M E A, Varez A, Garcia-Alvarado F. *J Solid State Chem*[J], 2000, 153(1): 132
- [40] Ma S H, Noguchi H. *J Power Sources*[J], 2006, 161(2): 1297
- [41] Andersson S, Wadsley A D. *Acta Crystallogr*[J], 1961, 14: 1245
- [42] Yakubovich O V, Kireev V V. *Crystallogr Rep*[J], 2003, 48(1): 24
- [43] Chiba K, Kijima N, Takahashi Y *et al. Solid State Ionics*[J],

- 2008, 178(33-34): 1725
- [44] Bohnke C, Fourquet J L, Brousse T *et al.* *J Solid State Electrochem*[J], 2002, 6(6): 403
- [45] Chen F, Li R G, Hou M *et al.* *Electrochim Acta*[J], 2005, 51(1): 61
- [46] Thournout M V, Picard A, Womes M *et al.* *J Phys Chem Solids*[J], 2006, 67(5-6): 1355
- [47] Villevieille C, Thournout M V, Scoyer J *et al.* *Electrochim Acta*[J], 2010, 55(23): 7080
- [48] Pérez-Flores J C, Kuhn A, Garc á-Alvarado F. *J Power Sources*[J], 2011, 196(3): 1378
- [49] Pérez-Flores J C, Baetz C, Hoelzel M *et al.* *Phys Chem Chem Phys*[J], 2012, 14(8): 2892
- [50] Pérez-Flores J C, Garc á-Alvarado F, Hoelzel M *et al.* *Dalton Trans*[J], 2012, 41(48): 14 633
- [51] Kataoka K, Awaka J, Kijima N *et al.* *Chem Mater*[J], 2011, 23(9): 2344
- [52] England W A, Goodenough J B, Wiseman P J. *J Solid State Chem*[J], 1983, 49(3): 289
- [53] Pérez-Flores J C, Baetz C, Hoelzel M *et al.* *RSC Advances* [J], 2012, 2(8): 3530
- [54] Jung H G, Jang M W, Hassoun J *et al.* *Nat Commun*[J], 2011, 2: 516
- [55] Li N, Chen Z P, Ren W C *et al.* *Pro Nat Aca Sci*[J], 2012, 109(43): 17 360
- [56] Persi L, Croce F, Scrosati B. *Electrochem Commun*[J], 2002, 4(1): 92
- [57] Aravindan V, Ling W C, Madhavi S. *Chem Phys Chem*[J], 2012, 13(14): 3263
- [58] Zhao L, Pan H L, Hu Y S *et al.* *Chin Phys B*[J], 2012, 21(2): 28 201

Research Progress on the Intercalation Anode Materials of Lithium Titanate Oxides

Yang Jianwen^{1,2}, Yan Bo¹, Ye Jing¹, Li Xue¹

(1. Guangxi Key Laboratory of Electrochemical and Magnetochemical Functional Materials, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)

(2. Guangxi Key Laboratory of New Energy and Building Energy Saving, Guilin 541004, China)

Abstract: At present, the lithium-ion battery is mainly limited by safety, high-power performance and cost. These problems are expected to be solved by new high-performance anode material of lithium titanate oxides. Based on the recent research progress, several representative lithium-titanium-oxygen species lithium intercalation compounds such as $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LiTi_2O_4 , $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, and $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ are selected. The important achievements of their crystal structures, electrochemical properties, preparation methods, chemical modifications and application researches are comprehensively elaborated. Finally, the direction of future research and development for such anode materials are pointed out.

Key words: lithium titanate oxides; anode material; lithium ion batteries

Corresponding author: Yang Jianwen, Ph. D., Professor, College of Chemistry and Bioengineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, P. R. China, Tel: 0086-773-5896446, E-mail: yangjw@glut.edu.cn