

快速充电锂离子电池 LiEuTiO_4 负极材料研究进展

赵红^{1,2}, 王莉², 何向明²

(1. 佛山科学技术学院, 广东 佛山 528000)

(2. 清华大学, 北京 100084)

摘要: 随着电动车产业的快速发展, 锂离子电池的安全问题和快速充电问题越来越受到关注。石墨作为商业化已久的锂离子电池负极材料, 因其析锂平台近乎于零, 存在因负极析锂而短路的巨大安全隐患, 因而不适用于快速充电的锂离子电池负极材料。具有层状钙钛矿结构 LiEuTiO_4 , 其脱/嵌锂平台约为 0.8 V, 实际比容量高于 200 mAh/g, 既可以避免析锂的发生, 又不会导致电池能量密度过低, 且倍率性能良好, 利用该材料有望发展出一种电动车用安全的快速充电动力电池。本工作总结了钛酸铈锂 (LiEuTiO_4) 负极材料的研究现状, 包括分子结构、储锂机制、制备方法以及亟待解决的问题, 并指出进一步的研究方向。

关键词: 电池安全; 负极材料; LiEuTiO_4 ; 嵌锂平台; 快速充电

中图分类号: TM911

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)11-3998-07

电池是人类应对全球气候变化难题和推动可再生能源发展的最为重要的技术手段, 而电池安全是电动汽车、储能系统、消费类电子产品行业健康发展的重要保障。目前市场上主流的锂离子电池负极材料仍然是石墨, 其实际比容量为 330~370 mAh/g。因大部分嵌锂容量都在 0.01~0.2 V 区域内产生^[1], 当大电流充放电或者受低温影响时, 较容易出现因负极析锂^[2]而短路的巨大安全问题。钛酸锂是公认的可快充负极材料, 但克容量不高 (175 mAh/g)^[3], 而脱/嵌锂电压平台又比较高 (1.55 V), 这导致全电池的能量密度因电池的电压较低而受限, 难以提高。因而, 学术界一直以来在不断研究和发新型电极材料^[4-7], 以期满足电池发展的实际需要。目前, 比较受关注的负极材料很多, 比如, 氧化硅^[8]、二氧化钛^[9]、氧化镍^[10]、铌钛金属氧化物^[11], 其他各种金属合金及过渡金属氧化物^[12-14]。这些氧化物负极材料, 均无法回避因嵌锂/脱锂电位高, 带来全电池的能量密度低的缺陷。有希望作为新一代负极材料的硅及硅氧化物具有较高的克容量, 但在充放电过程中固有的导电率低和因体积膨胀而导致的循环性能逐步恶化的问题, 很难在短期内得到有效控制^[15-17]。且目前硅或硅氧化物均与石墨复合使用, 其脱/嵌锂平台仍然接近石墨^[18], 电池安全隐患仍然存在。

1996 年, Kurita 等^[19]人首次采用离子交换法制备

了层状钙钛矿结构的钛酸铈锂 (LiEuTiO_4) 材料, 并证实此材料具有储锂性能。其后, 有 Song 等^[20,21]证明 LiEuTiO_4 在嵌锂后, Eu^{3+} 被还原为 Eu^{2+} , 而 Ti^{4+} 的价态不变。近年来, Zhang 等^[22]通过实验证实了 LiEuTiO_4 的脱嵌锂平台约为 0.8 V, 容量高于 200 mAh/g (如图 1 所示)。但是, 按 LiEuTiO_4 的储锂机理计算得到的理论容量 (~100 mAh/g) 与实验上测试所得容量 (~200 mAh/g) 存在较大差异。

总体来讲, 从现有的研究结果看, LiEuTiO_4 负极既可以避免析锂的发生, 又不会导致电池能量密度过低, 有希望成为下一代理想的锂离子电池快充负极材料。目前关于 LiEuTiO_4 材料的研究并不多, 本文简述了 LiEuTiO_4 负极材料的研究现状, 包括分子结构、储锂机制、制备方法以及亟待解决的问题等, 意在引起对此材料的关注和深入研究。

1 LiEuTiO_4 的分子结构及储锂机制

钙钛矿型复合氧化物 ABO_3 是一种具有独特物理性质和化学性质的新型无机非金属材料, A 位一般是稀土或碱土元素离子, B 位为过渡元素离子, A 位和 B 位皆可被半径相近的其他金属离子部分取代而保持其晶体结构基本不变。层状钙钛矿结构化合物一般是由四方或六方钙钛矿层与岩盐层交替排列构成, 这种结构既有可能在 A 、 B 格位上进行元素取代, 也可以在层间插

收稿日期: 2019-11-15

基金项目: 科技部国际合作项目(2019YFE010186); 国家自然科学基金(U1564205); 北京市青年英才项目(YETP0157); 广东省科技厅重点项目(2016GCZX008)

作者简介: 赵红, 女, 1978 年生, 博士生, 佛山科学技术学院, 广东 佛山 528000, E-mail: mezhaozhong@gmail.com

层，因而可以拓展钙钛矿结构相关化合物应用范围，目前在巨磁阻、光催化、光致发光、燃料电池等领域受到广泛关注^[23,24]。1995 年 TODA 首次报道了以 NaLnTiO_4 为母体制备层状 AgEuTiO_4 晶体材料^[25]，而后，1996 年报道了以 NaEuTiO_4 为母体制备层状 LiEuTiO_4 ^[19]。 NaEuTiO_4 和 LiEuTiO_4 晶体结构如图 2 所示。

NaEuTiO_4 (如图 2a) 是钙钛矿层状化合物 NaLnTiO_4 (Ln=镧) 的一种，具有与 Pbcm (No.57) 空间基正交 Ruddlesden-Popperty 结构 (二维层状钙钛矿)。与三层钙钛矿结构的 $\text{Na}_2\text{Eu}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 不同^[26-28]，在 NaEuTiO_4 中，在二氧化钛(TiO_2)层的两侧， Na_2O_2 岩盐层与 Eu_2O_2 岩层交替出现 (如图 2b 所示)。 NaEuTiO_4 与 LiNO_3 反应时， Li^+ 与 NaEuTiO_4 中的 Na^+ 发生离子交换反应后，保留了 NaEuTiO_4 相的晶体对称性。但是，虽然 NaEuTiO_4 和 LiEuTiO_4 晶体的骨架结构相同，但仍存在着根本性的差异。这是由于锂离子相对于钠离子的半径较小，锂离子的配位不再是岩盐配位，而是正四面体配位。因而，原来 NaEuTiO_4 晶体中的 Na_2O_2 岩盐层结构变成了 Li_2O_2 反萤石层^[22]。当锂离子嵌入层状钙钛矿结构时(其方程式可表示为： $\text{LiEuTiO}_4 + x\text{Li}^+ + xe^- = \text{Li}_{1+x}\text{EuTiO}_4$, $x \leq 1$)^[29]， LiEuTiO_4 晶体中的 $\text{TiO}_{6/2}$ 的八面体协同旋转 (如图 3b

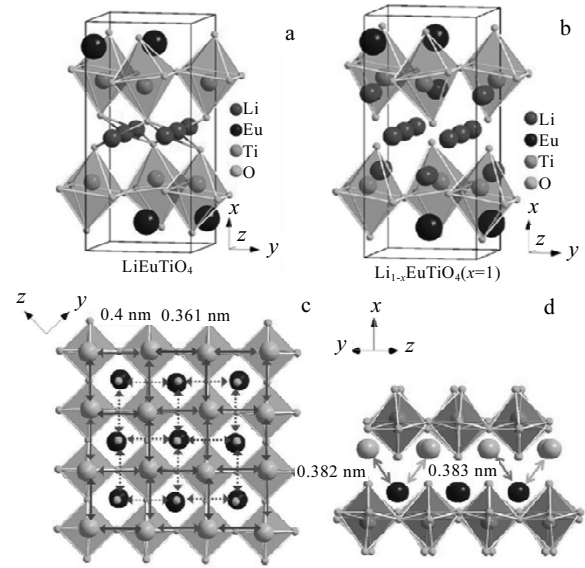


图 3 LiEuTiO_4 和 $\text{Li}_{1+x}\text{EuTiO}_4$ 晶体结构及 $\text{Li}_{1+x}\text{EuTiO}_4$ 结构中的 Eu-Eu 间距沿[100]和[011]方向调制示意图
Fig.3 Crystal structures of LiEuTiO_4 (a) and $\text{Li}_{1+x}\text{EuTiO}_4$ (b); modulations of the Eu-Eu distances along directions of [100] (c) and [011] (d), respectively^[20]

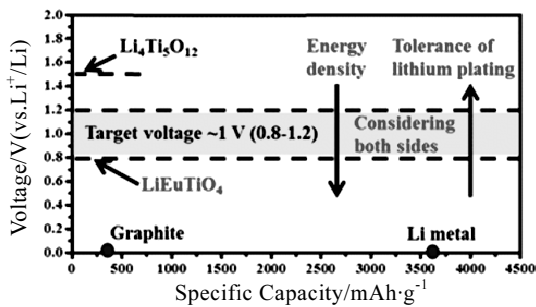


图 1 LiEuTiO_4 负极的电压平台(0.8 V)、容量及能量密度优势曲线
Fig.1 Illustration of the intercalation potential (0.8 V), capacity and energy density^[22] for LiEuTiO_4

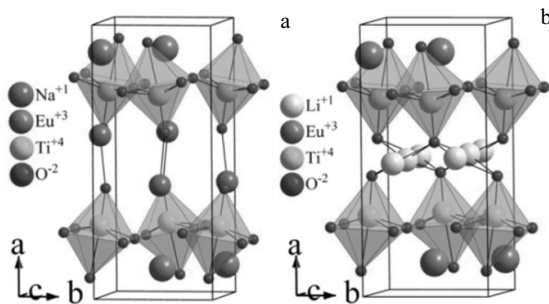


图 2 NaEuTiO_4 和 LiEuTiO_4 的晶体结构

Fig.2 Crystal structure of NaEuTiO_4 (a) and LiEuTiO_4 (b)^[22]

所示) 导致 Eu-Eu 距离沿[100]方向或者[011]方向或长(0.4 nm, 红色箭头, 如图 3c 所示)或短(0.361 nm, 蓝色箭头, 如图 3d 所示) 调制变化。这些晶格调制改变了 LiEuTiO_4 中 Eu 原子的晶体环境, Eu 原子的化合价也相应发生变化^[20]。正如循环伏安曲线所示 (图 4), 0.8 和 1.0 V 分别对应 Li^+ 的插入和脱出峰^[30], 同时 X 射线光电子能谱 (XPS) 的研究证实 在脱嵌锂的过程中伴随 Eu^{3+} 和 Eu^{2+} 之间的相互转换, 而无 Ti^{4+} 向 Ti^{3+} 转变的特征峰^[20,21], 由此判断 LiEuTiO_4 脱/嵌锂过程中, 只有 Eu 离子价态变化, 而与 Ti 离子无关。这与尖晶石结构的 Eu 掺杂的钛酸锂结构的储锂机理完全不同。

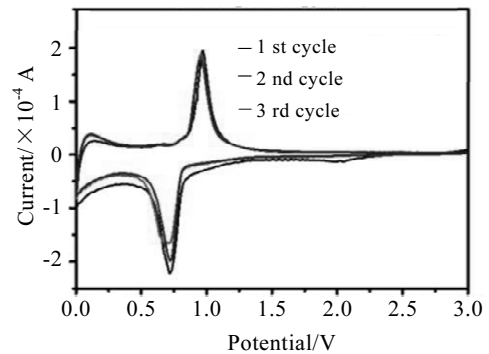


图 4 LiEuTiO_4 的嵌/脱锂循环伏安曲线

Fig.4 Cyclic voltammetry curves of intercalation/deintercalation for LiEuTiO_4 ^[22]

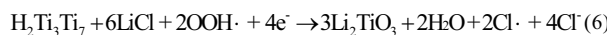
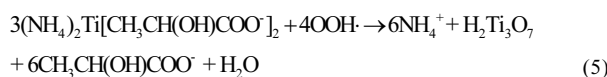
2 LiEuTiO₄ 的制备方法

2.1 两步/多步法

固相加热法是层状钙钛矿经典的制备方法^[29]。最早报道的制备 LiEuTiO₄ 方法分两步：即为先采用固相加热法制备 NaEuTiO₄ 晶体，再以 NaEuTiO₄ 晶体为母体，通过置换反应最终制备 LiEuTiO₄ 晶体^[19]。具体步骤为：将碳酸钠（其中以过量 30% 的碳酸钠为原料），氧化铈、二氧化钛按化合物计量比的比例混合。在 900~1000 °C 下，空气中加热 30 min。冷却后在生成的 NaEuTiO₄ 晶体中加入硝酸锂，再在 300~310 °C 条件下加热 12 h，即得到 LiEuTiO₄。长时间的高温加热过程是非常消耗能量的，因此不适于商业化应用。后来，Zhang 等^[22]发展了成本集约型的两步法，即先采用溶胶凝胶的方法制备 NaEuTiO₄，再采用置换法制得 LiEuTiO₄，使得反应过程向节能方向发展，且此法制备的 LiEuTiO₄ 的储锂性能也有很大的提高。具体方法为：按化合物计量比将 Eu₂O₃ (0.003 mol, 99.99%) 和 Na₂CO₃ 混合，溶于稀 HNO₃ (10 mL, 2 mol/L) 溶液中，并连续搅拌溶解，再高温(80 °C) 除去多余 HNO₃。然后在上述混合物中，添加适量的去离子水 (10 mL) 充分搅拌，直至得到透明的溶液（命名为溶液 A）。然后 0.006 mol 钛酸四丁酯 (Ti(OC₄H₉)₄) 加入到过量的醋酸和乙醇溶液中搅拌（命名为溶液 B）。将溶液 B 滴入溶液 A 中，得到最终的透明溶液。最后的透明溶液在 70 °C 干燥 24 h，然后在 120 °C 的烘箱中干燥 24 h，形成白色的干凝胶。干燥后的凝胶在砂浆中研磨，500 °C 预热 2 h，900 °C 在炉中烧结 7 h，得到 NaEuTiO₄。在熔融的 LiNO₃ (0.0078 mol) 中，NaEuTiO₄ 中的 Na⁺ 与 Li⁺ 进行了离子交换而得到 LiEuTiO₄。不过这种方法虽然免去高温加热的耗能过程，但是液相法相对复杂，不适合大规模生产。为了进一步提高 LiEuTiO₄ 的性能，在两步法的基础上发展了 LiEuTiO₄ 的碳包覆工艺^[30]，称之为多步法。具体做法为：第 1 步，通过上述提到的溶胶-凝胶法制得 LiEuTiO₄，然后离子交换反应得到 LiEuTiO₄^[22]。第 2 步，将 1 g 上述方法得到的 LiEuTiO₄ (标记为 Leto) 和 0.3 g 尿素分散于 30 mL 水溶液中，超声处理 15 min。然后，混合溶液在 70 °C 的烤箱中干燥。最后，将干粉在 400 °C 条件下加热 1 h，所得样品标为 C&N-Leto-30。通过改变尿素用量为 0.5 和 0.7 g，制备了 C&N-Leto-50 和 C&N-Leto-70^[30]。理论上讲原位碳包覆的方法可以提高 LiEuTiO₄ 的导电性，从而有利于提升容量和倍率性能，但是最后一步包覆亦增加耗能和成本。

2.2 一步法

为了进一步提高 LiEuTiO₄ 负极材料的性价比，Tong 等^[29]发展的利用离子液体溶剂结合等离子体处理的一步法制备 LiEuTiO₄，使得制备工艺进一步简化。采用一个自行设计的设备作为反应器^[31]。具体制备过程为：将 2 mmol 的 LiCl，1 mmol 的 EuCl₃ 和 1 mmol 的 Dihydroxybis (ammonium lactato) titanium (IV) (TALH) 混合溶入到 20 mL 的 1-butyl-3-methylimidazolium chloride salt ([BMIM]Cl) 离子液体中，然后注入氧气，强烈搅拌 30 min，再以 750 V·cm⁻¹ 的等离子体作用，而后洗涤，干燥即得到 LiEuTiO₄ 产物。对于这一制备方法，初步认为机理如方程式(1)~(7)^[29,32,33]：



在等离子体的催化作用下，水分解成 H 自由基和 O 自由基，这些自由基再与氧气和 TALH 作用生成 H₂Ti₃O₇，之后 H₂Ti₃O₇ 再与 LiCl 反应生成 Li₂Ti₃O₇，最后 Li₂Ti₃O₇ 与 EuCl₃ 反应生成 LiEuTiO₄。整个反应过程中，等离子体处理起到关键的促进作用。“一步法”实现了低耗能、且简易，但是作为锂离子电池负极材料，这个制备方法距离大规模产业化还比较远。

除上述制备方法外，暂时还未有其他的 LiEuTiO₄ 制备方法报道。是否可以结合球磨^[34]或是喷雾干燥^[35]等方法来方法发展 LiEuTiO₄ 的大规模制备工艺，有待于进一步研究。接下来，对采用不同方法制备的 LiEuTiO₄ 的电化学性能将做详细对比论述。

2.3 LiEuTiO₄ 的电化学性能

目前学术界对 LiEuTiO₄ 负极材料的研究并不见多，仍以纽扣半电池来评估 LiEuTiO₄ 的电化学储锂性能。将不同方法制备的 LiEuTiO₄ 的电压平台，首次不可逆容量、首次库伦效率、循环库伦效率、倍率性能等总结列于表 1。此表所列的两步法是指第 1 步采用溶胶凝胶法，第 2 步以固相置换法制备 LiEuTiO₄。多步法是指上述经两步法所制得 LiEuTiO₄ 再加碳-氮包覆。一步法是以离子液体为溶剂，结合等离子体处理制备 LiEuTiO₄，并以两步高温固相法制备的 LiEuTiO₄ 为参比。正如所知道的，活性材料的比容量、循环倍率等性能均与电极的制备、电解液的使用，甚至装配电池的室温、湿度等条件都有关，表 1 所列数据仅供参考。

表 1 不同方法制备的 LiEuTiO_4 的电化学性能Table 1 Electrochemical performance of LiEuTiO_4 prepared by different methods

Preparation method	Voltage/V	First irreversible capacity/ $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$	Rate performance/ $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$	First coulomb efficiency/%	Cycling coulomb efficiency/%	Test condition
Two-step method ^[22]	0.8	~200	0.5 A/g, 175 2 A/g, 150 4.0 A/g, 120	67	99	Electrode preparation: active material/conductive agent/adhesive = 7/2/1 (mass ratio) Electrolyte: LiPF_6 (1 mol/L) dissolved in EC/DMC with a volume ratio of 1/1
Multi-step method ^[30]	0.8	~190	0.4 A/g, 150 1.6 A/g, 140	73.6	>99	Electrode preparation: active material/conductive agent/adhesive = 7/2/1 (mass ratio) Electrolyte: LiPF_6 (1 mol/L) dissolved in EC/DEC with a volume ratio of 1/1
One-step method ^[29]	0.8	219.2	0.5 A/g, 200 2.0 A/g, 170 5.0 A/g, 150	~89	~92	Electrode preparation: active material/conductive agent/adhesive = 7/2/1 (mass ratio) Electrolyte: LiPF_6 (1 mol/L) dissolved in EC/DMC/EMC with a volume ratio of 1/1/1

接下来将报道过的不同方法制备的 LiEuTiO_4 材料的电化学平台、容量、倍率及循环性能等方面做简略的综述。

2.3.1 电压平台及比容量分析

如图 5a 所示的材料是通过溶胶凝胶方法先制备 NaEuTiO_4 , 再通过离子交换法制得的 LiEuTiO_4 。在 0.1 A/g 电流下, LiEuTiO_4 的容量为 219.2 mAh/g (第 2 圈充电容量)。首次库伦效率为 67%, 图 5b 显示了氮-碳包覆对 LiEuTiO_4 容量的影响, 把低的首次库伦效率归因于 SEI 膜生成^[22]。为了研究氮-碳包覆对 LiEuTiO_4 容量的影响, Chen 等^[30] 将未包覆和不同包覆量的材料, 在相同测试条件下进行比较, 并得出: 氮-碳包覆

确实可以提高 LiEuTiO_4 材料的比容量, 并将其归因于 i) 氮-碳包覆增加储锂的活性位点^[36]; ii) 形成 Ti-N 键有助于增加电子和离子传输能力^[37]。不过氮-碳包覆的 LiEuTiO_4 材料首次库伦效率仍然不高, 只有 73.63%。为了强调一步法的优势, Wei 等^[29] 对比了一步法和两步高温固相法制备 LiEuTiO_4 不同电化学性能 (如图 5c 所示), 其中以 OSR- LiEuTiO_4 表示一步法制备的 LiEuTiO_4 材料, 以 MSR- LiEuTiO_4 表示两步固相法制备的 LiEuTiO_4 材料。研究清晰地表明一步法制备的 LiEuTiO_4 电化学性能优于传统的两步高温固相法制备的 LiEuTiO_4 。以一步法制备的 LiEuTiO_4 材料拥 237.3 mAh/g 的容量, 这一容量高于前边提到的 219.2 mAh/g^[22]。

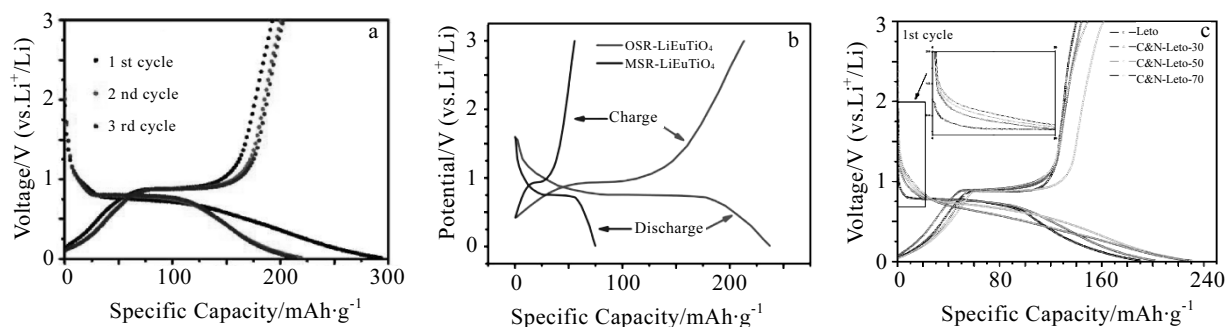
图 5 几种不同方法制备的 LiEuTiO_4 的充放电曲线

Fig.5 Charge/discharge curves of LiEuTiO_4 prepared with several different methods^[22,29,30]: (a) sol-gel, (b) nitrogen carbon coating, and (c) high temperature solid-state

而且首次不可逆容量损失也较小(约为 11%),首次库伦效率约为 89%。因此认为这归功于一步法制备 OSR-LiEuTiO₄ 有更高的比表面积因而增加了储锂活性位点^[29]。

2.3.2 倍率及循环性能分析

如图 6a 所显示两步法制备的 LiEuTiO₄ 的库伦效率从第 2 圈开始回升,并维持在库伦效率>99%的数值,容量保持 217 mAh/g。当充放电电流密度由 0.1 A/g 增加到 0.5 A/g 时,克容量仍然可以达到约 70%的保持率^[22]。图 6b 所示材料为氮-碳包覆过的 LiEuTiO₄ 和未包覆做以对比,尽管氮-碳包覆的效果明显,但是最优化的 C&NLetc70 的循环容量约为 160 mAh/g,略低于其他方法制备的材料。这里需要说明一下,当活性材料的电极制备方法不同,负载量不同,电解液及电解液用量等测试条件不同时,测试结果也不一样。所以,不排除测试条件对活性物质电化学性能的影响因素。对于一步法制备的 LiEuTiO₄ 材料(如图 6c 所示),当充放电电流密度由 0.2 A/g 增加到 5.0 A/g 时,一步法制备的 LiEuTiO₄ 材料和两步固相法制备的 LiEuTiO₄ 的容量都有下降。但是一步法制备的 OSR-LiEuTiO₄ 材料具有更高的锂离子传输速率,因而具有更好的倍率性能,但是这个材料的库伦效率始终在 92%左右^[29]。

2.4 LiEuTiO₄ 材料现存问题及发展

LiEuTiO₄ 目前仍处于实验室研究阶段,要达到产业化标准必须进一步提升容量,提高库伦效率,从材料本身的尺寸控制,包覆工艺,及方法的商业可行性等方面都要做足功夫。基于上述对 LiEuTiO₄ 材料和性能分析,认为可以从以下几个角度深入研究。

2.4.1 机理深入研究

Song 等^[20,21] 认为 LiEuTiO₄ 储锂而生成 Li_{1+x}EuTiO₄(x≤1)时, Li⁺ 插入到 LiEuTiO₄ 的 Li₂O₂ 层中,同时 Eu 原子的化合价由+3 价转变为+2 价, Ti 的化合价并不发生变化。那么假设极端情况,即 x=1

时,嵌锂的生成物为 Li₂EuTiO₄。由 LiEuTiO₄ 的克容量计算过程:(1) 1 mol Li⁺ 转移的电子数: 1mol×6.02×10²³ mol⁻¹×1.62×10⁻¹⁹C=96440.4C(A×s);(2) 单位转换: 96440.4 A×s=96440.4×1000/3600=26789 mAh;那么, LiEuTiO₄ 理论容量应为: 26789 mAh/270.8 mg≈100 mAh/g。

目前实验研究显示, LiEuTiO₄ 的容量超过 200 mAh/g^[22,29,30], 显然生成的 Li_{1+x}EuTiO₄, 其中 x>1。再依据 Er³⁺/Er²⁺和 Ti⁴⁺/Ti³⁺的标准电极电动势: Er³⁺+e⁻⇌Er²⁺ 标准电极电势为-3.0 V; 2TiO₂(s)+2H⁺+2e⁻⇌Ti₂O₃(s)+H₂O 标准电极电势为-0.763 V。推断,当少量 Li⁺ 插入 LiEuTiO₄, Eu³⁺ 先被还原,但是当大量 Li⁺ 插入时, Ti⁴⁺ 也有被氧化的可能。但是 Huang 等^[22] 的研究显示 LiEuTiO₄ 的容量远大于 100 mAh/g 却未见 Ti⁴⁺ 的还原。所以, LiEuTiO₄ 容量的理论计算是一项急需的研究工作,对 LiEuTiO₄ 材料的发展具有重要的指导作用。

2.4.2 匹配电解液研究

研究显示 LiEuTiO₄ 半电池的库伦效率低于 90%,多次循环中,都明显出现放电容量高于充电容量的情况,将其归因电极材料于电解液的副反应^[38,39]。对于全电池来说如果负极材料与电解液中间有严重的副反应,那么电池的容量将会因为 Li⁺ 的消耗而快速衰减^[40,41],所以为避免更多的不可逆反应,提高库伦效率和实际全电池的容量, LiEuTiO₄ 负极材料可能需要专门的电解液搭配。所以, LiEuTiO₄ 专用的电解液及电解液添加剂的研究也是最大程度提高 LiEuTiO₄ 负极性能的关键^[42,43]。

2.4.3 制备方法优化研究

LiEuTiO₄ 的制备方法仍需要优化。应该在深入研究和对比固相法、溶胶法及一锅法制备的优缺点的基础上,从实用的角度进行优化确认性价比更高的制备方法。诸如尝试 LiEuTiO₄ 材料的纳米化制备,多级结

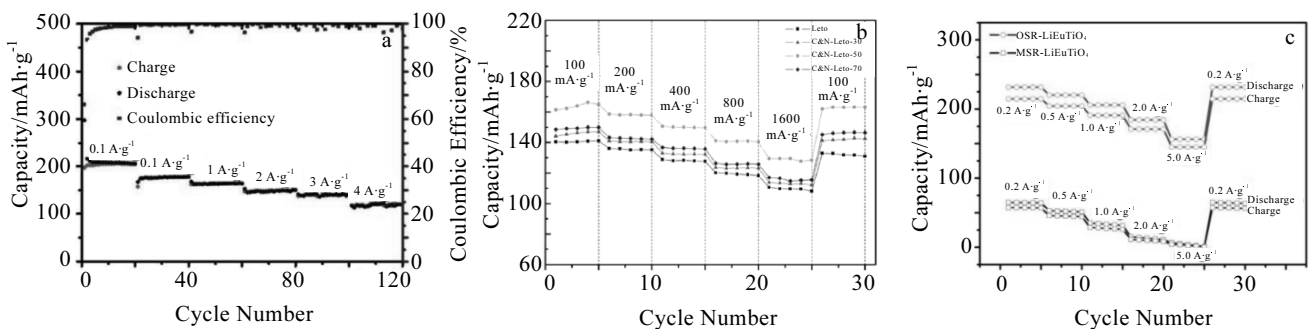


图 6 几种不同方法制备的 LiEuTiO₄ 的倍率性能和循环性能

Fig.6 Rate and cycling performance of LiEuTiO₄ prepared by several different methods^[22,29,30]: (a) high temperature solid-state two steps, (b) nitrogen carbon coating, and (c) high temperature solid-state one step

构制备及碳包覆或者晶态碳材料比如碳纳米管/石墨烯的体相掺杂制备等^[44,45]。也应积极探索以球磨法或者喷雾干燥法等实现 LiEuTiO_4 负极材料未来产业化的制备方法^[46,47]。

3 结 语

综述了 LiEuTiO_4 的结构、制备方法、性能发挥等研究现状。认为 LiEuTiO_4 因其适宜的脱锂嵌锂平台 (0.8 V) 和较高的容量 (>200 mAh/g) 有潜力成为新一代安全、实用的快速充电力锂离子电池负极材料。材料的性能还需进一步提高, 制备方法仍需进一步完善。目前无论从机理研究、材料制备、电解液匹配及其他应用工程等方面都需要更多的深入研究, 最终发展出一个安全的快速充电力电池以适应电动车产业的发展。

参考文献 References

- [1] Burns J, Stevens D. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2015, 162(6): A959
- [2] Zhao H, Wang Li, Chen Z H *et al. Energies*[J], 2019, 12(20): 3897
- [3] Wang Q, Zhang J Z, Lou Y W *et al. Progress in Chemistry*[J], 2014, 26(11): 1772
- [4] Sun H, He X M, Ren J G *et al. Rare Metal Materials and Engineering* [J], 2007, 36(7): 1313
- [5] Zhao J S, He X M, Wan C R *et al. Rare Metal Materials and Engineering* [J], 2007, 36(8): 1490
- [6] Gao J, Mu X, Li J *et al. Journal of Inorganic Materials*[J], 2012, 27(3): 253
- [7] He X M, Pu W H, Jiang C Y *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2006, 35 (12): 1987
- [8] Yang N H, Wu Y S, Chou J *et al. Journal of Power Sources*[J], 2015, 296: 314
- [9] Cui J, Yao S, Kim J K. *Energy Storage Materials*[J], 2017, 7: 64
- [10] Hwang S G, Kim G O, Yun S R *et al. Electrochimica Acta*[J], 2012, 78: 406
- [11] Lin C, Deng S, Kautz D J *et al. Small*[J], 2017, 13(46): 1 702 903
- [12] Saadat S, Zhu J, Sim D H *et al. Journal of Materials Chemistry A*[J], 2013, 1(30): 8672
- [13] Kim N, Lee G, Choi J. *Chemistry-A European Journal*[J], 2018, 24(71): 19 045
- [14] Wang L, Ding K, Wei B *et al. Materials Chemistry and Physics*[J], 2018, 207: 58
- [15] Cen Y, Fan Y, Qin Q *et al. Journal of Power Sources*[J], 2019, 410: 31
- [16] Liu T, Chu Q, Yan C *et al. Advanced Energy Materials*[J], 2019, 9(3): 1 802 645
- [17] Stetson C, Yoon T, Coyle J *et al. Nano Energy*[J], 2019, 55: 477
- [18] Ko M, Chae S, Ma J *et al. Nature Energy*[J], 2016, 1(9): 16113
- [19] Toda K, Kurita S, Sato M. *Journal of the Ceramic Society of Japan*[J], 1996, 104(1206): 140
- [20] Song S H, Alonso J A, Cheng J G *et al. Journal of Solid State Electrochemistry*[J], 2014, 18(7): 2047
- [21] Song S H, Ahn K, Kanatzidis M G *et al. Chemistry of Materials*[J], 2013, 25(19): 3852
- [22] Huang J, Yang K, Zhang Z *et al. Chemical communications*[J], 2017, 53(55): 7800
- [23] Blasse G. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 1993, 192(1-2): 17
- [24] Endo T, Shibuya A, Takizawa H *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 1993, 192(1-2) : 50
- [25] Toda K, Kurita S, Sato M. *Solid State Ionics*[J], 1995, 81(3-4): 267
- [26] García-Hernández M, García-Murillo A, Carrillo-Romo F *et al. International Journal of Molecular Sciences*[J], 2009, 10(9): 4088
- [27] Shao C, Wang J, Dong W *et al. Surface Review and Letters*[J], 2008, 15: 1
- [28] Toda K, Kameo Y, Ohta M *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 1995, 218(2): 228
- [29] Wei D, Tang Q J, Tong D G. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*[J], 2019, 96: 223
- [30] Chen Y, Zhu D, Ji C *et al. Ionics*[J], 2019, 25(7): 3041
- [31] Tong D, Zeng X, Chu W *et al. Materials Research Bulletin*[J], 2010, 45(4): 442
- [32] El Abedin S Z, Pölleth M, Meiss S *et al. Green Chemistry*[J], 2007, 9(6): 549
- [33] Miao X, Chen M M, Chu W *et al. ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2016, 8(38): 25 268
- [34] Son I H, Park J H, Park S *et al. Nature Communications*[J], 2017, 8(1): 1561
- [35] Fang Y, Xiao L, Qian J *et al. Advanced Energy Materials*[J], 2016, 6(19): 1 502 197
- [36] Zhu S, Xu K, Sui S *et al. Journal of Materials Chemistry A*[J], 2017, 5(36): 19 175
- [37] Yue Y, Han P, He X *et al. Journal of Materials Chemistry*[J],

- 2012, 22(11): 4938
- [38] Wagner M R, Raimann P, Trifonova A *et al. Electrochemical and Solid-state Letters*[J], 2004, 7(7): A2 01
- [39] Castro L, Dedryvère R, Ledeuil J B *et al. Journal of the Electrochemical Society*[J], 2012, 159(4): A357
- [40] Bommier C, Ji X. *Small*[J], 2018, 14(16): 1 703 576
- [41] Goktas M, Bolli C, Berg E J *et al. Advanced Energy Materials*[J], 2018, 8(16): 1 702 724
- [42] Xu W, Zhao K, Huo W *et al. Nano Energy*[J], 2019, 62: 275
- [43] Shuai Y, Zhang Z, Chen K *et al. Chemical Communications*[J], 2019, 55: 2376
- [44] Zhu B, Guo G, Wu G *et al. Journal of Alloys and Compounds* [J], 2019, 775: 776
- [45] Zhu Y, Cao J, Li B *et al. Nanoscience and Nanotechnology Letters*[J], 2019, 11(7): 361
- [46] Su M, Liu S, Tao L *et al. Journal of Electroanalytical Chemistry*[J], 2019, 844: 86
- [47] Liu D, Kong Z, Liu X, *et al. ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2018, 10(3): 2515

Progress of LiEuTiO₄ for Anode Materials in Lithium-Ion Batteries with Fast Charging

Zhao Hong^{1,2}, Wang Li², He Xiangming²

(1. Foshan University, Foshan 528000, China)

(2. Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: With the rapid development of electric vehicle industry, the safety and fast charging of lithium ion batteries have attracted more and more attention. Graphite, as commercial anode material for lithium-ion batteries, has a great potential safety hazard of internal short-circuit caused by the lithium plating due to the low intercalation potential (~0 V), and it is not suitable for fast charging batteries. LiEuTiO₄ with a layered perovskite structure has intercalation potential of about 0.8 V and actual capacity over 200 mAh/g, which can avoid the occurrence of lithium plating and will keep high energy density and rate performance, thus hopefully becoming the ideal anode for safe fast-charging power battery for electric vehicles. In this paper, the current research status of LiEuTiO₄ was summarized, including molecular structure, lithium-storage mechanism, preparation method and problems to be solved, etc.

Key words: battery safety; anode; LiEuTiO₄; intercalation potential; fast charging

Corresponding author: He Xiangming, Professor, Institute of Nuclear and New Energy, Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China, E-mail: hexm@tsinghua.edu.cn