

Preparation and Properties of High-Rate Nanocrystalline Lithium Titanate Anode Materials for Lithium Ion Batteries

Xiongwei Liao¹, Shilin Zheng², Junfei Duan^{1,3}, Zhaoyong Chen^{1,3*}

¹Department of Materials, Changsha University of Science and Technology, Changsha Hunan

²Qinyuan Jiazhi New Materials Research Institute Co. Ltd., Qingyuan Guangdong

³Institute of Power Battery for New Energy, Changsha University of Science and Technology, Changsha Hunan
Email: 1129117724@qq.com, zhengshilin@jiana.com, junfei-duan@csust.edu.cn, *chenzhaoyongcioc@126.com

Received: May 5th, 2020; accepted: May 19th, 2020; published: May 26th, 2020

Abstract

In order to solve the shortcomings of spinel lithium titanate ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$), such as poor conductivity and low rate capacity, lithium titanate nanocrystals anode materials are prepared using two-step ball milling combined with two-stage solid-phase sintering (referred to as two-step method) with TiO_2 as the titanium source, Li_2CO_3 as the lithium source, and glucose as a carbon source. The prepared samples are characterized by means of XRD, TEM, Laser particle analysis, EIS and charge/discharge measurement. The results show that the lithium titanate prepared has a size of less than 50 nm and the average particle size is less than 150 nm, which possess excellent electrochemical performance. The discharge specific capacity reaches to 168 mAh/g at 0.1 C, and the reversible specific capacity are 154 mAh/g, 149 mAh/g, 145 mAh/g, 140 mAh/g and 134 mAh/g at 1 C, 3 C, 5 C, 7 C, and 10 C, with the specific capacity retention rates of 90.5%, 88.6%, 86.3%, 83.3%, and 79.8%. The sample prepared by the two-step method can effectively suppress the grain growth and agglomeration during the synthesis process, improving the electrochemical performance of lithium titanate.

Keywords

Lithium Titanate, Nanocrystals, Solid-State Method, Anode Materials, Two-Stage Sintering, Electrochemical Performance

锂离子电池高倍率纳米晶钛酸锂负极材料的制备及性能研究

廖雄威¹, 郑世林², 段军飞^{1,3}, 陈召勇^{1,3*}

*通讯作者。

文章引用: 廖雄威, 郑世林, 段军飞, 陈召勇. 锂离子电池高倍率纳米晶钛酸锂负极材料的制备及性能研究[J]. 材料科学, 2020, 10(5): 380-390. DOI: 10.12677/ms.2020.105048

¹长沙理工大学材料学院, 湖南 长沙

²清远佳致新材料研究院有限公司, 广东 清远

³长沙理工大学新能源动力电池研究所, 湖南 长沙

Email: 1129117724@qq.com, zhengshilin@jiana.com, junfei-duan@csust.edu.cn, *chenzhaoyongcioc@126.com

收稿日期: 2020年5月5日; 录用日期: 2020年5月19日; 发布日期: 2020年5月26日

摘要

为了解决尖晶石型钛酸锂($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)导电性差、倍率容量低等缺点, 本文以 TiO_2 为钛源、 Li_2CO_3 为锂源以及葡萄糖为碳源, 采用两步球磨和两段固相烧结(简称两步法)制备了钛酸锂纳米晶负极材料。所制备的样品通过XRD、TEM、激光粒度仪、EIS以及充放电测试表征。结果表明所制备的样品颗粒尺寸低至50 nm, 平均粒径 < 150 nm, 具有优异的电化学性能。其中, 0.1 C倍率下放电可逆比容量达到168 mAh/g, 在1 C、3 C、5 C、7 C、10 C倍率下放电比容量分别为154 mAh/g、149 mAh/g、145 mAh/g、140 mAh/g和134 mAh/g。对比0.1 C, 容量保持率分别为90.5%、88.6%、86.3%、83.3%和79.8%。通过两步法制备的样品可以有效抑制钛酸锂在合成过程中晶粒生长、团聚并改善钛酸锂的电化学性能。

关键词

纳米钛酸锂, 纳米颗粒, 固相法, 负极材料, 两段烧结, 电化学性能

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着锂离子电池在手机、便携式摄像机、其他数码产品和电动汽车中的广泛应用, 锂离子电池已成为现代社会发展不可或缺的一部分[1] [2] [3]。此外, 锂离子电池也有望广泛应用于智能电网和风能或太阳能发电站的大规模储能[4] [5]。然而, 循环寿命短, 安全性差和低倍率容量已成为商业锂电池的缺点并延迟了其应用进程。因此, 迫切需要开发具有长寿命, 高倍率容量和良好安全性能的锂离子电池。尖晶石钛酸锂被称为“零应变”材料, 在充放电过程中其体积几乎没有变化[6]; 另外, 钛酸锂作为负极材料应用于锂电池, 其电压平台为 1.55 V (vs Li/Li^+), 难以产生锂枝晶, 具有较高的安全性能[7] [8]。因此, 钛酸锂完全可以成为下一代商用负极材料的候选材料。但是, 钛酸锂的电导率($\sim 10^{-13}$ S/m)差已成为其商业化发展的致命缺陷, 这会导致其倍率容量低[9]-[14]。通常, 钛酸锂的电化学性能主要通过减小颗粒尺寸, 表面包覆涂层和体掺杂来改善。减少颗粒尺寸主要是将钛酸锂颗粒的尺寸减小至纳米级或亚微米级, 从而缩短 Li^+ 的传输路径并增加比表面积(SSA), 提高 Li^+ 的扩散系数[15]。例如, Yu 用固相法制备了钒掺杂的钛酸锂, 钛酸锂的粒径约为 300 nm [16]。表面包覆主要通过钛酸锂的表面包覆导电材料(例如碳材料[17] [18] [19] [20], 导电聚合物[21]等)来提高导电性。此外, 它还能有效抑制钛酸锂晶体的生长, 从而有效地制备纳米颗粒并缩短 Li^+ 的扩散路径[17] [18] [22] [23] [24] [25] [26]。体掺杂主要通过引入外来阳离子或不等价离子来改善电化学性能[27] [28] [29] [30]。

制备钛酸锂材料的方法有很多, 例如固相法, 水热法, 溶胶-凝胶法等。其中固相法是一种简单,

低成本的制备方法,工业上通常采用这种方法制备电极材料,能够大批量的生产,是实现钛酸锂产业化最理想方法之一。固相也存在缺陷,主要是在烧成过程中,晶粒尺寸和形貌难以控制,粒径往往生长至微米级,这使得 Li^+ 的迁移路径增加,比表面积缩小,从而限制了钛酸锂的电化学性能。有研究表明将钛酸锂与碳材料复合可以抑制在烧结过程中晶粒长大。例如通过固相法制备了 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 复合材料,所制备样品的粒径为 $0.1\sim 1\ \mu\text{m}$,虽然粒径在一定程度上有所减少,但是颗粒尺寸和形貌不均匀,且电化学性能没有很大提升,在 $0.1\ \text{C}$ 倍率下首次放电比容量仅 $163\ \text{mAh/g}$ [16]。利用固相法制备了 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -石墨烯复合材料,将复合材料粒径控制在 $500\ \text{nm}$ 左右,但是电化学性能不佳,特别是循环性能差,容量衰减快[31]。此外,还可通过改进实验制备路线来抑制晶粒生长,为此,于小林等人采用两步煅烧法制备了钛酸锂,先在 500°C 保温 $4\ \text{h}$ 然后直接升至 750°C 保温 $16\sim 20\ \text{h}$,将钛酸锂晶粒尺寸降至 $500\ \text{nm}$ 左右,且颗粒尺寸相对均匀,但是可逆比容量比较低,倍率性能有待提高[32]。

本文将钛酸锂进行纳米化改性,采用两步球磨配合两段烧结法制备高性能钛酸锂负极材料。所不同的是,第一次烧结就让原料生成钛酸锂,并且结晶度必须高,这样在二次球磨过程中结构不会被破坏;其次,第一次烧结后拿出来进行二次球磨,然后再进行第二次烧结,以提高钛酸锂的尺寸均匀性,同时也能有效抑制晶粒团聚;此外,为了提高钛酸锂的导电性能,每步球磨都添加适量的葡萄糖作导电剂,以促进碳材料混合均匀。利用X射线衍射仪、透射电镜、新威充放电测试仪以及辰华电化学工作站表征钛酸锂的物理及电化学性能。

2. 实验与表征

2.1. 纳米钛酸锂材料制备

钛酸锂纳米晶体是通过两步烧结结合两步球磨工艺制备的,并以精确称量的 TiO_2 (99.8 wt%), Li_2CO_3 (99.5 wt%)和葡萄糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6\cdot\text{H}_2\text{O}$, AR)为原料。首先,将原料添加到无水乙醇溶液中,固液比为 $1:5$,将其置于球磨机(VB0.3Q,苏州维格纳米有限公司)中以 $2000\ \text{r/min}$ 的转速研磨 $2\ \text{h}$ 。其次,将上述原料过滤并在 80°C 下干燥 $12\ \text{h}$ 以得到混合物。然后将原料混合物在高纯氮气气氛中煅烧以进行第一次烧结。第三,将预煅烧的中间产物和一定量的葡萄糖加入无水乙醇中,在球磨机中研磨 $2\ \text{h}$,然后过滤并干燥 $12\ \text{h}$ 。最后,将得到的前驱体在高纯氮气气氛中于 750°C 煅烧 $4\ \text{h}$,得到最终样品。所制备的样品如表1所示,详细的制备流程如图1所示。

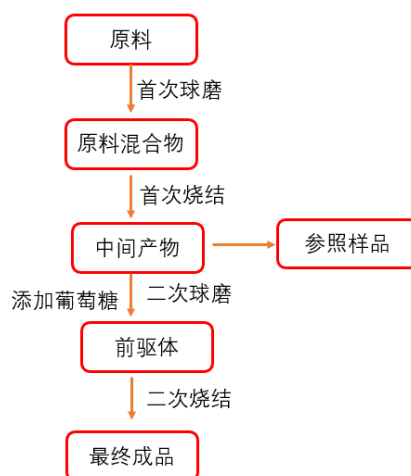


Figure 1. Experimental flow chart

图 1. 实验流程图

Table 1. Table of preparation conditions for final samples**表 1.** 最终样品的制备条件表

样品名称	原料组成	球磨次数	首次烧结(h)	第二次烧结(h)
LTO-8h	TiO ₂ Li ₂ CO ₃ Glucose 2%	1	8	0
LTO-4h-4h	TiO ₂ Li ₂ CO ₃ Glucose 1% × 2	2	4	4
LTO-6h-4h	TiO ₂ Li ₂ CO ₃ Glucose 1% × 2	2	6	4

2.2. 半电池组装

按计量比称取钛酸锂材料、PVDF 和乙炔黑(LTO:PVDF:乙炔黑 = 8:1:1)在 NMP 中混合,然后均匀的涂覆在铜箔上,将其至于真空干燥箱中 120℃干燥 4 h。干燥后将其切成 d = 12 mm 的圆形切片,然后将正负极壳、锂片、镍网以及负极铜箔在手套箱中进行半电池组装,组装顺序依次为正极壳、铜箔电极、隔膜、锂片、镍网及负极壳。最后在封口机上进行封装成半电池。

2.3. 物理表征

利用 X 射线衍射仪(D/max2500V, 日本理学)对材料进行物相结构表征,测试范围 10°~80°, 5°/min。利用透射电镜(TEM, TECNAI G2 F20, Hillsboro, 美国)表征微观结构和形貌。采用马尔文激光粒度仪(Mastersizer 3000, Malvern Instruments Limited, Malvern, 英国)表征样品的粒度。

2.4. 电化学测试和表征

采用新威充放电测试仪(BTS-5V3A, 新威科技有限公司, 深圳, 中国)进行循环充放电测试和倍率性能测试,测试电压范围 1~2.5 V; 利用辰华电化学工作站(CHI1400, 上海辰华仪器有限公司, 上海, 中国)进行交流阻抗测试(EIS),测试范围 0.01~100000 Hz。

3. 结果与讨论

3.1. 一次球磨对粒度的影响

将一定比例的 TiO₂, Li₂CO₃ 和葡萄糖置于无水乙醇中并在球磨机中进行球磨,通过改变球磨时间和粘度研究球磨效率,并通过激光测量分析仪测量原料的粒径。图 2(a)为研究首次球磨时间对混合浆料粘度、粒度的影响,从图中可以看出,随着球磨时间增加,混合浆料的粒度逐渐减小,然而粘度明显增加,当粘度增加到约 500 mPa·s 时,混合浆料的粒度又逐渐增加,说明粘度增加到一定程度,颗粒团聚明显;这是因为材料在球磨机中受到离心力($F_n = mV^2/R$, F_n 代表离心力, V 代表速度, R 代表颗粒回转半径)。随着材料的破裂,单个颗粒的质量变小,它受到的离心力变小,并且随着小颗粒数量的增加,颗粒之间的距离减小。因此,颗粒之间的吸附力 F_x 逐渐增加并且粘度增加。当 $F_n \leq F_x$ 时,样品颗粒又开始团聚。此时,由于团聚颗粒变大, F_n 变大。当 $F_n \geq F_x$ 时,团聚的颗粒将被分散。因此,当搅拌速度恒定时,可以通过添加溶剂增加颗粒之间的距离来抑制颗粒团聚。将混合浆料的粘度控制在 50 mPa·s 时,原料粒径从 550 nm 快速降低到~50 nm 仅需 30 min,并且随着时间增加样品没有出现团聚现象(如图 2(b))所示,从而大大提高了球磨效率。所以在样品制备过程中粘度对球磨效率有很大影响,需对样品稀释以提高球磨效率。

3.2. 预烧温度、预烧时间对钛酸锂晶粒尺寸、晶相的影响

将首次球磨后的原料分别在 700℃、750℃和 800℃下进行预烧,以高纯 N₂ 做保护气,保温时间为 4

h. 将三组样品进行 XRD 分析, 从图 3 可以看出三种样品都含有尖晶石相的钛酸锂(PDF#49-007)的特征峰, 然而 700°C 下预烧的样品含有大量的金红石相的 TiO_2 (“♥”, PDF#87-0710), 说明预烧温度不够; 当温度升高至 800°C 时, 可以看到少量的锐钛矿型 TiO_2 (“♦”, PDF#99-0008), 且(111)面的峰有明显的劈裂, 此外(400)面的峰明显比(111)面的峰强, 说明晶相生长异常。只有 750°C 下的样品没有明显的杂峰, 故预烧 750°C、保温 4 h 可以得到完整的晶相。此外, 从图 3 可以看出, 预烧 700°C 和 800°C 的样品基线不平坦, 这是因为钛酸锂的结晶度不高, 存在杂相的干扰。

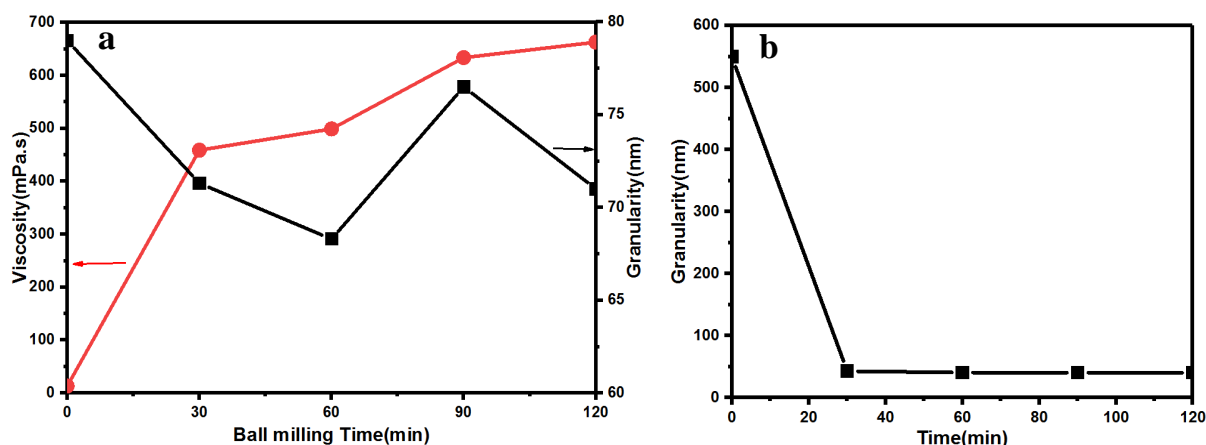


Figure 2. (a) The effect of the first ball milling time on the particle size and viscosity of the raw materials; (b) The effect of ball milling time on particle size at a viscosity of $\leq 50 \text{ mPa}\cdot\text{s}$

图 2. (a) 首次球磨时间对混合液粒度、粘度的影响; (b) 粘度 $\leq 50 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 时球磨时间对粒度的影响

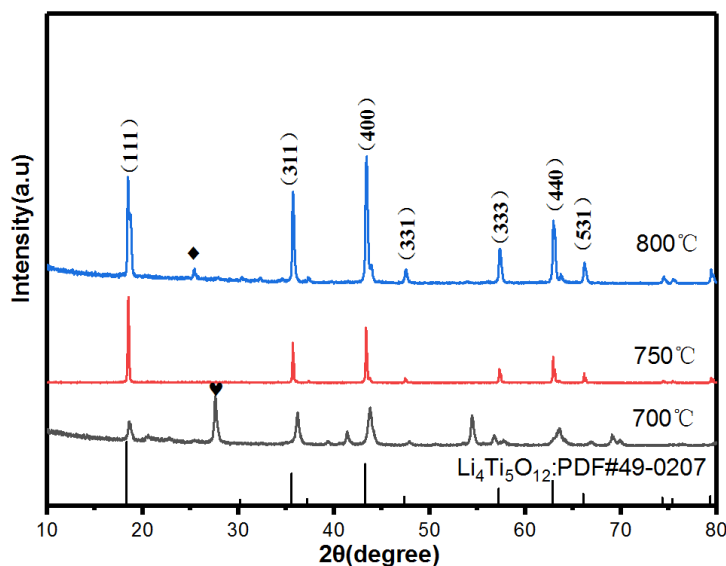


Figure 3. The XRD patterns of three intermediate products pre-sintered at 700°C, 750°C and 800°C for 4 h

图 3. 三组样品分别在 700°C, 750°C 和 800°C 预烧 4 h 的 XRD 图

为了进一步优化预烧工艺, 将球磨后的样品在 750°C 下分别保温 2 h、4 h、6 h 及 8 h 下进行预烧, 然后将样品通过 X 射线衍射仪进行物相表征, 如图 4。预烧 2 h 的样品含有少量的金红石 TiO_2 相, 当保温时间延长至 4 h 及 6 h 时, 样品几乎不含杂相, 说明钛酸锂纯度更高; 而当保温时间延长至 8 h 时, 可

看出少量的杂相,但仍保持完整的尖晶石型钛酸锂相,说明在 750℃下预烧中间产物能够保持完整的尖晶石结构。表 2 为原料、预烧 2 h、4 h、6 h 和 8 h 的粒度表。可以看出,未烧前原料 $D_{x_{50}} = 50$ nm, $D_{x_{10}} = 19$ nm,当在 750℃下烧时,样品团聚成二次颗粒,且 $D_{x_{50}}$ 达到 594~770 nm, $D_{x_{10}}$ 达到 147~190 nm,可以看出烧后样品的颗粒团聚 12~14 倍,所以非常有必要进行二次球磨以抑制颗粒团聚,使得尺寸更加均匀。另外,对比预烧 4 h、6 h、8 h 的样品可以看出随着保温时间延长,晶粒尺寸明显长大、晶粒团聚成二次颗粒尺寸越来越大,所以控制预烧时间可以抑制晶粒长大、抑制晶粒团聚同时也节约能源,提高经济效益。而预烧 2 h 的样品明显比其他两组样品的尺寸要大,可能是纳米材料在高温下的团聚作用导致粒度测试前没有分散均匀。

Table 2. Particle size of raw material mixture (0 h) and pre-calcined intermediate products at 2 h, 4 h, 6 h and 8 h
表 2. 原料混合物(0 h)及预烧 2 h、4 h、6 h 和 8 h 中间产品的粒度

预烧时间	0 h	2 h	4 h	6 h	8 h
粒度 $D_{x_{50}}$ (nm)	53	770	594	654	710
粒度 $D_{x_{10}}$ (nm)	19	190	147	162	184

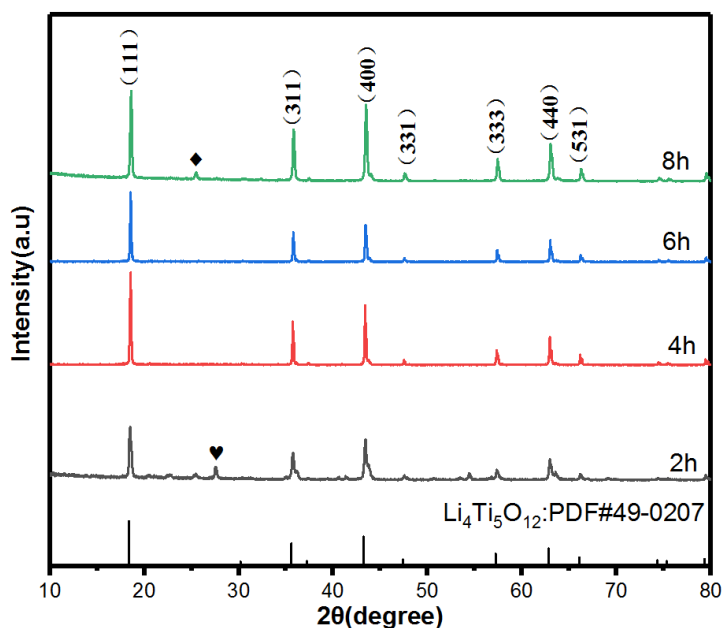


Figure 4. The XRD of the intermediate products pre-sintered at 750℃ for 2 h, 4 h, 6 h, 8 h

图 4. 在 750℃分别保温 2 h、4 h、6 h 和 8 h 得到的中间产品的 XRD 图

3.3. 二次球磨对前驱体粒度的影响

为了研究二次球磨对前驱体粒度的影响,将 750℃下烧结 4 h 后的中间产物再次球磨,球磨转速为 2000 r/min,球磨时间为 2 h,将粘度控制为 ≤ 50 mPa·s。使用 Malvern 激光粒度分析仪分测量球磨(0 min), 30 min, 60 min, 90 min, 120 min 的粒度,如表 3 所示。在第二次球磨之前,我们可以看到 $D_{x_{50}}$ 为 587 nm, $D_{x_{10}}$ 为 110 nm。随着球磨时间的增加, $D_{x_{50}}$ 和 $D_{x_{10}}$ 都逐渐变小,当球磨时间达到 120 分钟时, $D_{x_{50}}$ 减小到 129 nm, $D_{x_{10}}$ 减小到 51 nm。因此,可以得出结论,二次球磨工艺可以有效地将中间产品的晶粒尺寸减小至 50 nm,促进均匀分散,并防止颗粒团聚。

Table 3. Particle size of intermediate products at different second ball milling time, viscosity ≤ 50 mPa·s
表 3. 中间产物二次球磨在粘度 ≤ 50 mPa·s 下不同球磨时间的粒度

球磨时间(min)	0	30	60	90	120
粒度 $D_{X_{50}}$ (nm)	594	229	164	140	129
粒度 $D_{X_{10}}$ (nm)	147	87	71	60	51

3.4. 预烧温度对最终钛酸锂晶相的影响

为了进一步确定预烧温度对钛酸锂晶相的影响, 将预烧 4 h 及预烧 6 h 的样品进行二次球磨 2 h 后在氮气气氛下进行终烧, 保温时间均为 4 h。最终钛酸锂样品分别记 LTO-4h-4h 和 LTO-6h-4h。图 5 为两组样品 XRD 图, 从图中可以看出, 终烧后的样品均含有完整的尖晶石型钛酸锂, 说明二次球磨和二次烧结不会破坏钛酸锂的晶相结构, 但是 LTO-4h-4h 含有极少量的杂相, 可能是二次球磨造成极少量钛酸锂结构的损坏。而 LTO-6h-4h 的 XRD 图谱显示几乎不含杂相, 说明结晶度更高, 晶相生成更加均匀。因此可以证明适度的预烧温度有利于晶相结构更加稳定。

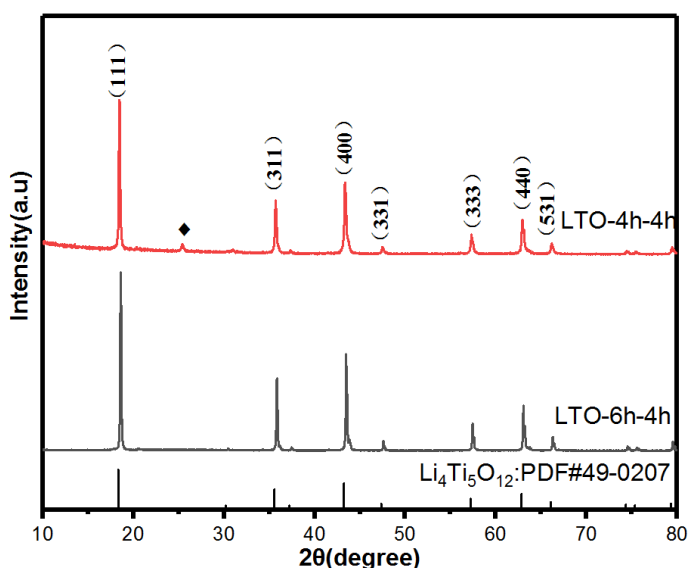


Figure 5. The XRD patterns of the final LTO-4h-4h and LTO-6h-4h
图 5. 最终样品 LTO-4h-4h 和 LTO-6h-4h 的 XRD 图

图 6(a)和图 6(d)是 LTO-4h-4h 和 LTO-6h-4h 的 TEM 图, 我们可以看到它们都是颗粒状的钛酸锂, 部分颗粒粒径约 50 nm, 两者的平均晶粒尺寸分别为 100 nm 和 140 nm, 但是 LTO-6h-4h 的晶粒尺寸更均匀, 形状更清晰。从 LTO-4h-4h (图 6(b))和 LTO-6h-4h (图 6(e))的 HRTEM 图像中, 很明显 LTO-4h-4h 的晶体表面包含约 2 nm 的碳涂层, 但是没有发现在 LTO-6h-4h 的表面有碳涂层, 可能是碳涂层在烧结过程中被氧化。此外 LTO-4h-4h 的晶面间距为 $d = 0.16$ nm, 与 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的(333)面匹配, 而 LTO-6h-4h 的晶面间距为 $d = 0.48$ nm, 对应 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的(111)平面。图 6(c)和图 6(f)分别是 LTO-4h-4h 和 LTO-6h-4h 的选区电子衍射图。从它们两者都可以看到明显的衍射环, 对应 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的(111), (311)和(400)面。但是, 图 6(f)中的衍射环比图 6(c)中的衍射环更清晰, 表明 LTO-6h-4h 的晶体结构比 LTO-4h-4h 的晶体结构更完整。我们可以得出结论, 通过两步球磨和两步煅烧制备的钛酸锂具有较小的晶粒尺寸和更完整的晶相, 同时适度增加预煅烧时间可以提高纳米颗粒的结晶度, 晶体结构更加稳定。

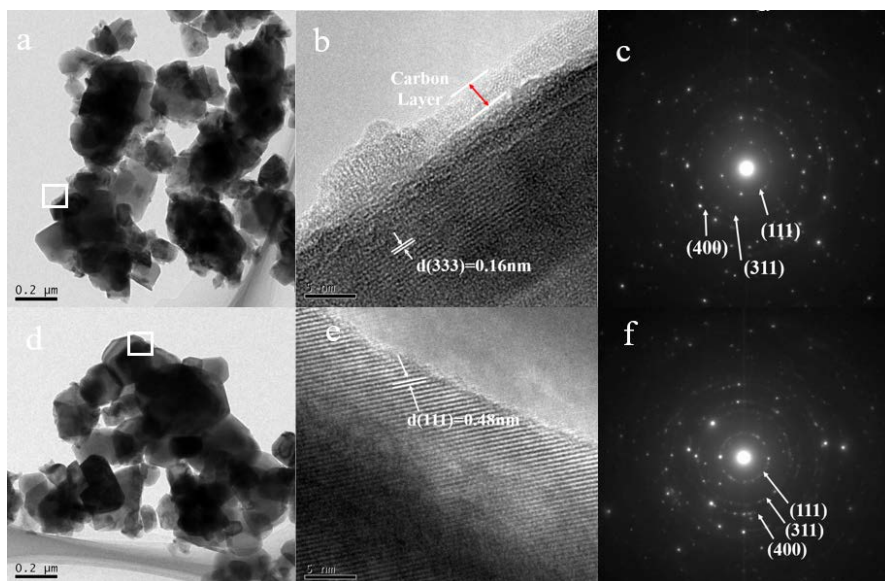


Figure 6. (a) TEM image of LTO-4h-4h; (b) HRTEM image of LTO-4h-4h; (c) electron diffraction pattern of LTO-4h-4h; (d) TEM image of LTO-6h-4h; (e) HRTEM image of LTO-6h-4h; (f) electron diffraction pattern of LTO-6h-4h

图 6. (a) LTO-4h-4h 的 TEM 图像; (b) LTO-4h-4h 的 HRTEM 图像; (c) LTO-4h-4h 的电子衍射图; (d) LTO-6h-4h 的 TEM 图像; (e) LTO-6h-4h 的 HRTEM 图像; (f) LTO-6h-4h 的电子衍射图

3.5. 电化学性能表征

图 7 为 LTO-8h 和 LTO-4h-4h 的电化学性能图，其中 LTO-8h 为一步法制备的样品，而 LTO-4h-4h 为两步法制备的样品，图 7(a)为两者在 1 C 倍率下循环放电比容量图，可看出，LTO-4h-4h 的可逆比容量达到 152 mAh/g，而 LTO-8h 仅为 102 mAh/g；图 7(b)为两者在 0.1 C 倍率下的首次充放电比容量图，两者均有 1.55 V 的放电电压平台，而 LTO-4h-4h 的电压平台更宽，首次放电比容量更高。通过交流阻抗测试可以看出 LTO-4h-4h 的界面阻抗明显比 LTO-8h 小(如图 7(c)所示)，主要因为 LTO-4h-4h 的晶粒尺寸明显小于 LTO-8h 的晶粒尺寸，大大提升钛酸锂的 SSA，同样体积缩小导致的 Li^+ 的迁移路径更小，从而可以大大提高钛酸锂的电化学性能。因此，我们可以得出结论，在同等条件下，两步法制备的样品比一步法制备的样品电化学性能更佳。

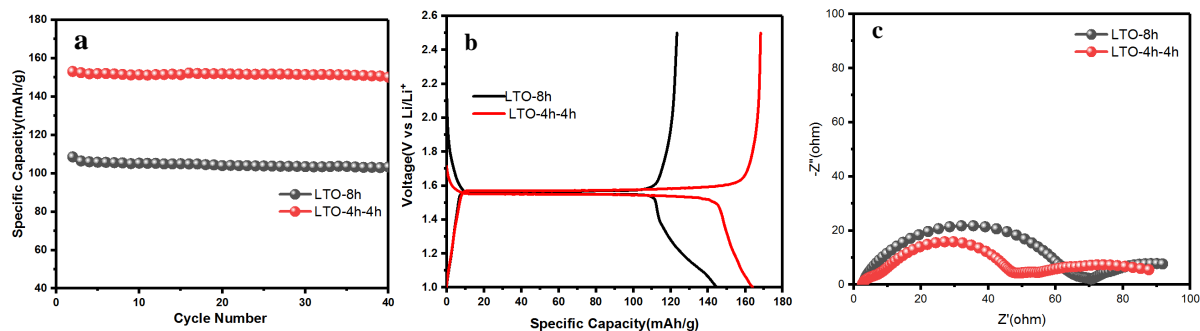


Figure 7. (a) Discharge cycling performance of two samples at rate of 1 C; (b) The first discharge-charge curve of two samples at 0.1 C; (c) The EIS curve of two samples

图 7. (a) 在 1 C 倍率下，两组样品的循环放电比容量图；(b) 两组样品在 0.1 C 倍率下首次充电比容量曲线；(c) 两组样品的 EIS 曲线

为了研究钛酸锂结晶度对电化学性能的影响, 将 LTO-6h-4h 和 LTO-4h-4h 进行电化学性能表征, 图 8(a) 为两组样品在 1 C 倍率下的放电比容量图, 可看出, LTO-6h-4h 的放电比容量比 LTO-4h-4h 的略高, LTO-6h-4h 在 1 C 倍率下首次放电比容量为 156 mAh/g, 可逆比容量为 154 mAh/g, 40 圈后容量保持率高达 98.8%, 而 LTO-4h-4h 在 1 C 倍率下首次放电比容量为 154 mAh/g, 可逆比容量为 152 mAh/g, 40 次循环后容量保持率也达到 98%。图 8(b) 为两组样品在 0.1 C 倍率下首次放电比容量图, 两组样品的首次放电比容量均达到 168 mAh/g, 接近于钛酸锂的理论比容量(175 mAh/g), 说明两组样品的纯度非常高, 但是 LTO-6h-4h 的放电平台更宽, 这是因为结晶度高的钛酸锂在嵌锂过程中晶体结构更加稳定。图 8(c) 为两组样品在 1 C、3 C、5 C、7 C、10 C 下的放电倍率性能图, LTO-4h-4h 和 LTO-6h-4h 的放电比容量在 1 C 倍率下相当, 但是随着倍率增加, LTO-6h-4h 的放电比容量衰减比 LTO-4h-4h 小, 主要原因是 LTO-6h-4h 的粒径更均匀, 所有锂离子的迁移路径几乎都差不多, 而 L-4h-4h 的粒径不均匀, 导致 Li^+ 的迁移路径不同。由于大颗粒导致 Li^+ 的迁移路径更长影响 LTO-4h-4h 的倍率性能。在 1 C, 3 C, 5 C, 7 C 和 10 C 的速率下, LTO-6h-4h 的可逆放电比容量分别为 154 mAh/g, 149 mAh/g, 145 mAh/g, 140 mAh/g, 和 134 mAh/g。与 0.1 C 相比, 容量保持率为 91.7%, 88.6%, 86.3%, 83.3% 和 79.8%, 而与 1 C 相比, 3 C, 5 C, 7 C 和 10 C 的容量保持率为分别具有 96.7% 和 94.2%, 90.9% 和 87.0%, 具有优异的倍率性能。图 8(d) 为两组样品的 EIS 曲线图, 可以看出 LTO-6h-4h 的界面阻抗小于 LTO-4h-4h 的界面阻抗, 说明具有更好的 Li^+ 脱嵌动力学。因此, 我们可以得出结论, 利用两步法制备的钛酸锂具有更加出色的电化学性能, 主要是两步法制备的钛酸锂尺寸更小且更加均匀, 而结晶度更高的钛酸锂在充放电过程中晶体结构更加稳定, 电化学性能进一步提高。

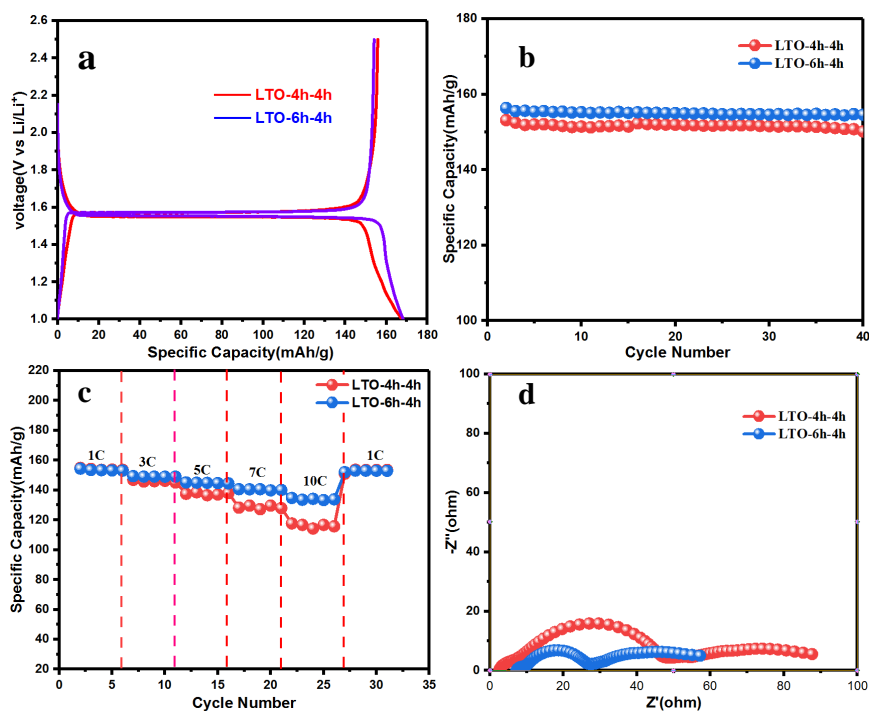


Figure 8. (a) Discharge cycling performance of two samples LTO-4h-4h, LTO-6h-4 at 1 C; (b) The first discharge-charge curve of two samples at 0.1 C; (c) The rate performance of two samples at 1 C, 3 C, 5 C, 7 C and 10 C; (d) The EIS curves of two samples
图 8. (a) LTO-4h-4h 和 LTO-6h-4h 在 1 C 倍率下循环放电比容量图; (b) 两组样品在 0.1 C 倍率下首次充放电比容量图; (c) 两组样品在 1 C、3 C、5 C、7 C 和 10 C 倍率下的放电比容量图; (d) 两组样品的交流阻抗图

4. 结论

本文通过两步烧结结合两步球磨成功制备了纳米钛酸锂，而钛酸锂纳米晶体的晶粒尺寸可以通过优化合成条件来控制。通过研究球磨粘度对原料粒度的影响，有效地将原料平均粒径减少至 50 nm；二次球磨可以有效地减少钛酸锂的粒径，并且有效抑制颗粒团聚，所制备的晶粒尺寸低至 50 nm，LTO-4h-4h 的晶粒平均尺寸为 100 nm，而 LTO-6h-4h 的晶粒尺寸也只有 140 nm，尺寸大大缩小，从而减少 Li⁺ 的迁移路径，增大比表面积；适度的预烧温度，使得钛酸锂晶体结构稳定，在第二次球磨过程中不会被破坏，同时由于晶体结构稳定，LTO-6h-4h 的倍率性能优越，0.1 C 时，首次放电比容量高达 168 mAh/g，接近钛酸锂的理论比容量(约 175 mAh/g)，10 C 倍率下仍有 134 mAh/g 可逆比容量。

基金项目

国家自然科学基金(No. 51874048)、湖南省教育厅研究基金会(No. 19A003)、长沙市科学技术局科研基金(No. kq1901100)和湖南省研究生创新计划。

参考文献

- [1] Li, L., Xu, M., Chen, Z., Zhou, X., *et al.* (2015) High-Performance Lithium-Rich Layered Oxide Materials: Effects of Chelating Agents on Microstructure and Electrochemical Properties. *Electrochimica Acta*, **174**, 446-455. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.05.171>
- [2] Lu, H., Chen, Z., Yuan, Y., Du, H., *et al.* (2019) A Rational Balance Design of Hybrid Electrolyte Based on Ionic Liquid and Fluorinated Ether in Lithium Sulfur Batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, **166**, A2453-A2458. <https://doi.org/10.1149/2.0321912jes>
- [3] Chen, Z., Zhang, Z., Zhao, Q., Duan, J., *et al.* (2019) Understanding the Impact of K-Doping on the Structure and Performance of LiFePO₄/C Cathode Materials. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **19**, 119-124. <https://doi.org/10.1166/jnn.2019.16449>
- [4] Lu, H., He, L., Li, X., Zhang, W., *et al.* (2019) Ionic Liquid-Solvent Mixture of Propylene Carbonate and 1,2-Dimethoxyethane as Electrolyte for Electric Double-Layer Capacitor. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **30**, 13933-13938. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01737-8>
- [5] Liu, J., Liu, Q., Zhu, H., Lin, F., *et al.* (2019) Effect of Different Composition on Voltage Attenuation of Li-Rich Cathode Material for Lithium-Ion Batteries. *Materials (Basel)*, **13**, pii: E40. <https://doi.org/10.3390/ma13010040>
- [6] Sun, X., Radovanovic, P.V. and Cui, B. (2015) Advances in Spinel Li₄Ti₅O₁₂ Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *New Journal of Chemistry*, **39**, 38-63. <https://doi.org/10.1039/C4NJ01390E>
- [7] Ren, Y., Lu, P., Huang, X., Zhou, S., *et al.* (2015) *In-Situ* Synthesis of Nano-Li₄Ti₅O₁₂/C Composite as an Anode Material for Li-Ion Batteries. *Solid State Ionics*, **274**, 83-87. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2015.02.016>
- [8] Priyono, B., Nugraha, M.R., Syahril, A.Z., Faizah, *et al.* (2019) Optimizing Performance of Li₄Ti₅O₁₂ Nanorod Doped C@ZnO by Hydrothermal Synthesis as Half-Cell Lithium-Ion Battery Anode. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **541**, Article ID: 012025. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/541/1/012025>
- [9] Liang, Q., Cao, N., Song, Z., Gao, X., *et al.* (2017) Co-Doped Li₄Ti₅O₁₂ Nanosheets with Enhanced Rate Performance for Lithium-Ion Batteries. *Electrochimica Acta*, **251**, 407-414. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.08.121>
- [10] Ding, M., Liu, H., Zhu, J., Zhao, X., *et al.* (2018) Constructing of Hierarchical Yolk-Shell Structure Li₄Ti₅O₁₂-SnO₂ Composites for High Rate Lithium Ion Batteries. *Applied Surface Science*, **448**, 389-399. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.140>
- [11] Liang, C.Y., Che, R.C., *et al.* (2018) Preparation of Carbon Nanotube Coated Li₄Ti₅O₁₂ Nanosheets Heterostructure as Ultrastable Anodes for Lithium-Ion Batteries. *ACS Applied Energy Materials*, **2018**, 1-30. <https://doi.org/10.1021/acs.aem.8b01304>
- [12] Ma, G. and Cheng, M. (2019) Preparation of Li₄Ti₅O₁₂/C Composite by One-Step Solid State Method. *Ferroelectrics*, **548**, 34-41. <https://doi.org/10.1080/00150193.2019.1592507>
- [13] Yuan, T., Tan, Z., Ma, C., Yang, J., *et al.* (2017) Challenges of Spinel Li₄Ti₅O₁₂ for Lithium-Ion Battery Industrial Applications. *Advanced Energy Materials*, **7**, 1-25. <https://doi.org/10.1002/aenm.201601625>
- [14] Zhang, S., Ge, X. and Chen, C. (2017) Synthesis of Carbon-Coated Li₄Ti₅O₁₂ and Its Electrochemical Performance as Anode Material for Lithium-Ion Battery. *Chinese Chemical Letters*, **28**, 2274-2276.

- <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2017.11.034>
- [15] Jo, M.R., Jung, Y.S. and Kang, Y.-M. (2012) Tailored $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Nanofibers with Outstanding Kinetics for Lithium Rechargeable Batteries. *Nanoscale*, **4**, 6870-6875. <https://doi.org/10.1039/c2nr31675g>
- [16] Yu, Z., Zhang, X., Yang, G., Liu, J., *et al.* (2011) High Rate Capability and Long-Term Cyclability of $\text{Li}_4\text{Ti}_4.9\text{V}_{0.1}\text{O}_{12}$ as Anode Material in Lithium Ion Battery. *Electrochimica Acta*, **56**, 8611-8617. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.07.051>
- [17] Luo, H., Shen, L., Rui, K., Li, H., *et al.* (2013) Carbon Coated $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Nanorods as Superior Anode Material for High Rate Lithium Ion Batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, **572**, 37-42. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.03.247>
- [18] Wang, J., Liu, X.-M., Yang, H. and Shen, X.-D. (2011) Characterization and Electrochemical Properties of Carbon-Coated $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Prepared by a Citric Acid Sol-Gel Method. *Journal of Alloys and Compounds*, **509**, 712-718. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.07.215>
- [19] Kang, E., Jung, Y.S., Kim, G.-H., Chun, J., *et al.* (2011) Highly Improved Rate Capability for a Lithium-Ion Battery Nano- $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Negative Electrode via Carbon-Coated Mesoporous Uniform Pores with a Simple Self-Assembly Method. *Advanced Functional Materials*, **21**, 4349-4357. <https://doi.org/10.1002/adfm.201101123>
- [20] Zhu, Z., Cheng, F. and Chen, J. (2013) Investigation of Effects of Carbon Coating on the Electrochemical Performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ Nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry A*, **1**, 9484-9490. <https://doi.org/10.1039/c3ta00114h>
- [21] Wang, X., Shen, L., Li, H., Wang, J., *et al.* (2014) PEDOT Coated $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Nanorods: Soft Chemistry Approach Synthesis and Their Lithium Storage Properties. *Electrochimica Acta*, **129**, 283-289. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.02.112>
- [22] Li, H. and Zhou, H. (2012) Enhancing the Performances of Li-Ion Batteries by Carbon-Coating: Present and Future. *Chemical Communications*, **48**, 1201-1217. <https://doi.org/10.1039/C1CC14764A>
- [23] Roh, H.-K., Lee, G.-W., Haghghat-Shishavan, S., Chung, K.Y., *et al.* (2020) Polyol-Mediated Carbon-Coated $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Nanoparticle/Graphene Composites with Long-Term Cycling Stability for Lithium and Sodium Ion Storages. *Chemical Engineering Journal*, **385**, Article ID: 123894. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123984>
- [24] Li, D., Zhang, X., Miao, X., Liu, Y., *et al.* (2019) Solid-State Synthesized $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ for Ultrafast Lithium Ion Storage Enabled by Carbon-Coating Induced Particle Size Tailoring. *Journal of Alloys and Compounds*, **797**, 1258-1267. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.05.164>
- [25] Han, C., He, Y.B., Li, B., Li, H., *et al.* (2014) Highly Crystalline Lithium Titanium Oxide Sheets Coated with Nitrogen-Doped Carbon Enable High-Rate Lithium-Ion Batteries. *ChemSusChem*, **7**, 2567-2574. <https://doi.org/10.1002/cssc.201402305>
- [26] Yuan, T., Yu, X., Cai, R., Zhou, Y., *et al.* (2010) Synthesis of Pristine and Carbon-Coated $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and Their Low-Temperature Electrochemical Performance. *Journal of Power Sources*, **195**, 4997-5004. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.02.020>
- [27] Lee, S.-H., Kim, H.-K., Yun, Y.-S., Yoon, J.R., *et al.* (2014) A Novel High-Performance Cylindrical Hybrid Supercapacitor with $\text{Li}_{4-x}\text{Na}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /Activated Carbon Electrodes. *International Journal of Hydrogen Energy*, **39**, 16569-16575. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.05.072>
- [28] Li, H., Shen, L., Zhang, X., Wang, J., *et al.* (2013) Nitrogen-Doped Carbon Coated $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Nanocomposite: Superior Anode Materials for Rechargeable Lithium Ion Batteries. *Journal of Power Sources*, **221**, 122-127. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.08.032>
- [29] Zhang, Q., *et al.* (2015) W^{6+} & Br^- Codoped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Anode with Super Rate Performance for Li-Ion Batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, **3**, 13706-13716. <https://doi.org/10.1039/C5TA02784E>
- [30] Seo, I., Lee, C.-R. and Kim, J.-K. (2017) Zr Doping Effect with Low-Cost Solid-State Reaction Method to Synthesize Submicron $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Anode Material. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **108**, 25-29. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2017.04.011>
- [31] Liu, H., Wen, G., Bi, S. and Gao, P. (2015) Enhanced Rate Performance of Nanosized $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /Graphene Composites as Anode Material by a Solid State-Assembly Method. *Electrochimica Acta*, **171**, 114-120. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.05.008>
- [32] 于小林. 两步煅烧法合成钛酸锂及其性能[J]. 材料科学与工程学报, 2017, 37(1): 72-76.