

## 锂离子电池负极材料 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的原位水解合成与表征

李运姣<sup>1</sup>, 陈盼盼<sup>1</sup>, 习小明<sup>2</sup>, 邱文顺<sup>1</sup>

(1. 中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083; 2. 长沙矿冶研究院, 长沙 410012)

**摘要:** 以  $\text{TiCl}_4$  水溶液和  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  为原料, 采用原位水解与后续热处理相结合的方法制备尖晶石型锂离子电池用负极材料  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。结果表明: 从  $\text{TiCl}_4$  水溶液原位水解合成  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  经历由  $\text{TiCl}_4 \rightarrow \text{TiO}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{TiO}_3 \rightarrow \text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  3 个阶段的原位相转变过程;  $\text{TiCl}_4$  水溶液的浓度及稳定性对合成  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的结构有较大的影响; 随着  $\text{TiCl}_4$  浓度的增加, 合成纯  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  所需的水解时间延长; 以 0.5 mol/L  $\text{TiCl}_4$  水溶液水解 1 h、以添加 1.0 mol/L  $\text{LiCl}$  的 0.5 mol/L  $\text{TiCl}_4$  水溶液水解 3 h、以 1.0 mol/L 与 1.5 mol/L  $\text{TiCl}_4$  水溶液水解 5 h 均可获得纯  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ; 由低浓度  $\text{TiCl}_4$  水溶液合成的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  循环性能优良。

**关键词:** 锂离子电池; 负极材料; 尖晶石  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ; 原位水解

中图分类号: O646; O614.1; TM912.9

文献标识码: A

## Synthesis and characterization of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material for lithium ion batteries via in-situ hydrolysis

LI Yun-jiao<sup>1</sup>, CHEN Pan-pan<sup>1</sup>, XI Xiao-ming<sup>2</sup>, QIU Wen-shun<sup>1</sup>

(1. School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy, Changsha 410012, China)

**Abstract:** Spinel  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  as an anode material for lithium ion batteries was synthesized via in-situ hydrolysis followed by heat treatment using aqueous  $\text{TiCl}_4$  solution and  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  as the raw materials. The results show that the synthesis of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  from aqueous  $\text{TiCl}_4$  solution by in-situ hydrolysis consists of three-step in-situ phase transformation, that is  $\text{TiCl}_4 \rightarrow \text{TiO}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{TiO}_3 \rightarrow \text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . The concentration and stability of aqueous  $\text{TiCl}_4$  solution have significant effects on the synthesis of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . With increasing  $\text{TiCl}_4$  concentration, the hydrolysis time of  $\text{TiCl}_4$  for the formation of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  increases. The optimal hydrolysis time for the synthesis of pure  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  from  $\text{TiCl}_4$  solutions with different  $\text{Ti}(\ )$  concentrations is found to be 1 h for 0.5 mol/L  $\text{TiCl}_4$ , 3 h for 0.5 mol/L  $\text{TiCl}_4$  with addition of 1.0 mol/L  $\text{LiCl}$  and 5 h for both 1.0 mol/L and 1.5 mol/L  $\text{TiCl}_4$ . The products prepared from lower  $\text{Ti}(\ )$  concentration solutions show excellent cycling performance.

**Key words:** lithium ion batteries; anode material; spinel  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ; in-situ hydrolysis

尖晶石锂钛氧化物( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ )是目前倍受人们青睐的最理想的锂离子电池负极材料之一<sup>[1-4]</sup>。其空间群为  $\text{Fd}3\text{m}$ ,  $\text{O}^{2-}$  呈面心立方最紧密堆积构成 FCC 点阵, 占据 32e 位,  $3/4$  的  $\text{Li}^+$  占据四面体空隙的 8a 位, 其余  $1/4\text{Li}^+$  和全部  $\text{Ti}^{4+}$  以 1:5(摩尔比)的比例占据八面体空隙的 16d 位。在充电过程中, 新嵌入的  $\text{Li}^+$  占据

16c 位, 原来位于 8a 位的  $\text{Li}^+$  向 16c 位迁移, 即:  $\{(\text{Li})_{8a} [\text{Li}_{0.33}\text{Ti}_{1.67}]_{16d}\text{O}_4\} \rightarrow [\text{Li}_{1.33-0.67}]_{16c} [\text{Ti}_{1.67-0.33}]_{16d}\text{O}_4$ , 并在 16c 和 16d 形成空位, 同时发生  $\text{Ti}^{4+}$  向  $\text{Ti}^{3+}$  的转变而形成相同结构的淡蓝色  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ <sup>[5]</sup>。由于  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  与  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的晶格常数相似, 充放电过程结构基本不发生改变而使其具有优良的循环性能和使用

寿命;其理论比容量为 $175\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ ,实际比容量可达 $150\sim 160\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ ,具有良好的充放电平台,可提供稳定的工作电压(相对于 $\text{Li } 1.5\text{V}$ );且由于 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 不与电解液反应,与商品化的碳负极材料相比,其电化学性能和安全性能更好<sup>[6-8]</sup>。尽管 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 具有优良的循环性能,但用于混合动力汽车(Hybrid electric vehicle, HEV)、固态锂离子电池和锂电池等高能电池领域,高倍率充放电性能还有待改善,其合成方法有待进一步研究与开发。

目前, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的合成方法主要基于以 $\text{TiO}_2$ 为原料的固相反应法<sup>[9-10]</sup>和以有机化合物为原料的溶胶-凝胶-热处理法<sup>[11-13]</sup>。固相法即将纳米 $\text{TiO}_2$ 与 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 经充分研磨混合后在 $800\sim 1000$

下烧制 $12\sim 20\text{ h}$ 合成<sup>[14-15]</sup>,其混合方式(如普通混合、研磨和高能球磨等)及 $\text{TiO}_2$ 的结构(金红石型、锐钛矿型或其混合型)与性能都直接影响到产物 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的结构、形貌与性能。溶胶-凝胶-热处理法则以钛酸酐脂等钛的有机化合物与乙酸锂等锂化合物为原料,先在有机溶剂中混合制得凝胶,烘干后再进行研磨混合,然后在 $500\sim 900$ 下焙烧 $6\sim 20\text{ h}$ 制得纯 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。GAO等<sup>[13]</sup>采用内凝胶与高温烧结相结合的方法,先将 $\text{TiCl}_4$ 水溶液与 $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ 和 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 在低温( $< 10$ )下混合后于 $70$ 下加热制得球型前驱体,然后将该前驱体与 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 均匀混合后在 $800$ 下烧结 $16\text{ h}$ 获得球型 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。FATTAKHOVA等<sup>[14]</sup>采用水热法以 $\text{TiO}_2$ 为原料在 $130\sim 200$ 水热处理 $20\text{ h}$ 合成 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ <sup>[14]</sup>。LI等<sup>[15]</sup>以工业 $\text{TiO}_2$ 粉末为原料,先在浓 $\text{NaOH}(10\text{ mol/L})$ 溶液中于 $120\sim 170$ 下处理 $24\sim 72\text{ h}$ ,借助声化学水热反应使 $\text{TiO}_2$ 转型成氢钛酸纳米管/线,然后将所得氢钛酸纳米管/线与 $0.2\text{ mol/L LiOH}$ 溶液在 $120\sim 140$ 下水热反应 $24\sim 36\text{ h}$ ,再于 $300\sim 500$ 下热处理 $2\sim 6\text{ h}$ 获得 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 纳米管/线。

关于从 $\text{TiCl}_4$ 溶液原位水解合成 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 目前还未见有文献报道。本文作者研究了一种简便的湿化学合成 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 方法,即采用 $\text{TiCl}_4$ 水溶液中和水解法在水溶液中原位合成 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。其实质是以 $\text{LiOH}$ 为中和剂,当 $\text{TiCl}_4$ 发生中和水解时,利用新生成的水合氧化钛比表面积大、嵌 $\text{Li}^+$ 活性好等特点,在水溶液中 $\text{TiO}_2$ 前驱体形成时,使 $\text{Li}$ 嵌入其结构中,实现原子级水平的均匀嵌 $\text{Li}^+$ ,并同时实现 $\text{TiO}_2$ 向 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的原位相转化,合成锂离子电池负极材料 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。在此主要报道 $\text{TiCl}_4$ 水解程度对产物结构与电性能的影响。

## 1 实验

### 1.1 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的制备

以 $\text{TiCl}_4$ 为原料,在冰水浴中配制浓度约为 $2\text{ mol/L}$ 的 $\text{TiCl}_4$ 水溶液,置于冰箱保存备用。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的合成以 $\text{TiCl}_4$ 溶液和 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 为原料,在 $60$ 下,将一定浓度的 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 溶液缓缓加入到 $\text{TiCl}_4$ 水解液中,使之水解原位合成 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。水解反应完成后,进行真空抽滤,分离出沉淀产物,先在 $105$ 下干燥。然后在 $800$ 下热处理 $6\text{ h}$ ,随炉冷却得到最终产物。

为了进行比较,实验过程中同时进行了 $\text{TiCl}_4$ 自由水解制备 $\text{TiO}_2$ 的研究。将上述配制的 $\text{TiCl}_4$ 储备液稀释成 $0.5$ 和 $1.0\text{ mol/L}$ 的溶液在 $60$ 恒温水浴中分别进行自由水解,水解完成后经过滤和去离子水洗涤,于 $80$ 下干燥 $2\text{ d}$ ,得到自由水解产物。

### 1.2 分析与检测

采用日本理学D/max-rA X射线衍射仪分析合成样品的物相成分。采用(JEOL)JSM-5600LV型扫描电子显微镜(日本产)表征样品的粒度及形貌。采用美国TA公司SDT Q6000型差热-热重分析仪,在室温到 $1000$ 之间,以 $10$ /min的升温速率,在氩气保护下进行差热-热重分析(DSC-TGA)。

以制得的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品为正极活性物质,NMP为溶剂,按正极活性物质、乙炔黑、PVDF的比例为 $80:12:8$ 混合,研磨均匀后涂在铝箔上,制成正极;以金属锂片为负极,采用Celgard2400(国产)聚丙烯微孔隔膜,以 $1.0\text{ mol/L LiPF}_6/\text{EC}$ (碳酸乙烯酯)+DEC(碳酸二乙酯)(体积比 $1:1$ )为电解液,在充满氩气的 stainless 手套箱中装配成CR-2025型扣式电池,室温下以恒电流/恒电压( $2.5\text{V}$ )在LAND BTI-40程控电池测试仪上进行充放电性能测试。

## 2 分析与讨论

### 2.1 $\text{TiCl}_4$ 自由水解条件下 $\text{TiO}_2$ 的形成

图1所示为 $\text{TiCl}_4$ 水溶液自由水解产物的XRD谱。由图1可知,在 $60$ 下,浓度为 $0.5$ 和 $1.0\text{ mol/L}$ 的 $\text{TiCl}_4$ 水溶液自由水解最终都生成了金红石 $\text{TiO}_2$ 。由于没有进行热处理,产物结晶度不高,但其XRD谱在 $2\theta=27.480^\circ, 36.122^\circ, 41.283^\circ, 44.040^\circ, 54.377^\circ, 64.116^\circ, 68.998^\circ$ 和 $69.051^\circ$ 处已清晰地出现了金红石 $\text{TiO}_2$ 的衍

射峰,说明金红石  $\text{TiO}_2$  已经初步形成。在不加入中和剂的情况下,  $\text{TiCl}_4$  水解生成  $\text{HCl}$ , 使溶液的酸度升高 (pH 值都小于 2)。在这种低 pH 值条件下, 锐钛型  $\text{TiO}_2$  不稳定, 只有金红石型  $\text{TiO}_2$  得以稳定存在, 这与文献[16]的结果是一致的。

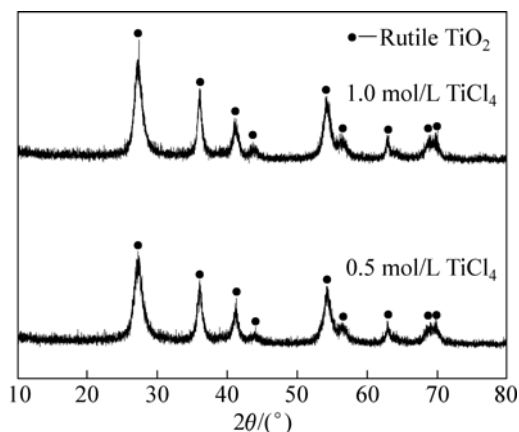


图1  $\text{TiCl}_4$  水溶液自由水解产物的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of free hydrolysis product from aqueous  $\text{TiCl}_4$  solution

## 2.2 强制水解条件下 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的合成

实验中以不同浓度  $\text{TiCl}_4$  水溶液在不同水解时间下原位合成  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。以 0.5 mol/L  $\text{TiCl}_4$  水溶液(以 Ti-0.5 表示)在不同的水解时间下合成的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的 XRD 谱如图 2 所示。从图 2 可以看出, 水解初期(0~2/3 h)制备的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  产物都不同程度地出现了 Li 与 Ti 高摩尔比的  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  相(Li 与 Ti 的摩尔比为 2)。说明水解前期得到的  $\text{TiO}_2$  嵌锂活性相当好, 在局部区域可

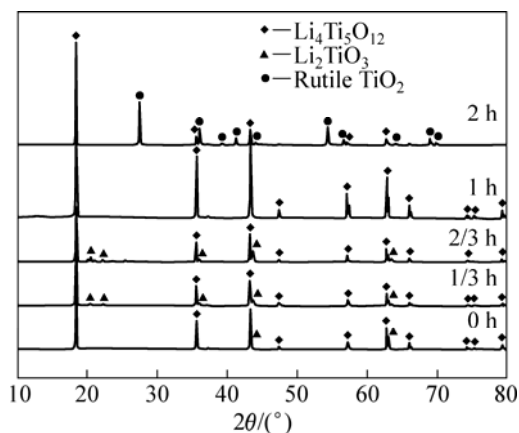


图2 Ti-0.5 溶液在不同水解时间下合成的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  obtained from aqueous Ti-0.5 solution at different hydrolysis times

以嵌入过量 Li 而形成  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ 。水解 1 h 后得到了纯相的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , 其 XRD 谱中晶体衍射峰  $2\theta$  对应的  $d$  值与  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  标准卡片 JCPDS49-0207 上的  $d$  值完全吻合, 且衍射峰尖锐, 表明合成的粉体结晶度高。当继续延长水解时间至 3 h 时, 所得产物中除  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  外, 还含有一定量的金红石  $\text{TiO}_2$ 。表明 0.5 mol/L 的  $\text{TiCl}_4$  水溶液水解 3 h 时生成的白色沉淀  $\text{TiO}_2$ (或  $\text{TiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) 已经具有一定的晶体结构稳定性, 活性较差, 这部分  $\text{TiO}_2$  难以嵌锂转变成  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。

图 3 所示为浓度为 1.0 mol/L 的  $\text{TiCl}_4$  水溶液(以 Ti-1.0 表示)在不同水解时间下合成  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的 XRD 谱。由于  $\text{TiCl}_4$  水溶液的稳定性随浓度的影响较大, 以不同浓度的  $\text{TiCl}_4$  水溶液合成  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的效果也不一样。浓度越高, 溶液的稳定性越好, 水解诱导期越长, 水解过程进行得越缓慢。在 Ti-1.0 溶液刚开始水解时看不到溶液有很明显的变化, 水解初期生成的沉淀也不多。与图 2 比较发现, 随 Ti 浓度的提高, 合成结晶度高、相纯度高的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  所需水解时间延长。由图 3 可以看出, 浓度为 1.0 mol/L 的  $\text{TiCl}_4$  水溶液在刚发生水解(0 h)及水解 3 h 后所获得的样品中均出现了  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  杂相峰, 在水解 5 h 时的合成效果较好, 得到纯  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , 其衍射峰也较强。

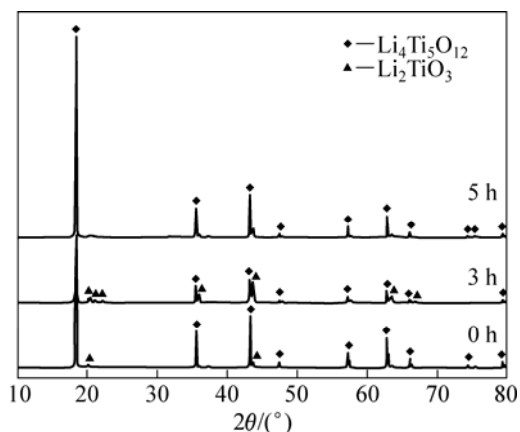


图3 Ti-1.0 溶液在不同水解时间下合成的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的 XRD 谱

Fig.3 XRD patterns of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  obtained from Ti-1.0 aqueous solution at different hydrolysis times

当 Ti 的浓度达到 1.5 mol/L 时, 同样在  $\text{TiCl}_4$  水解 5 h 时获得纯  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。为了考查溶液的稳定性对合成  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的影响, 对含 1.0 mol/L LiCl 的 0.5 mol/L  $\text{TiCl}_4$  溶液进行实验(以 Li-1.0 表示), 结果发现, 出现纯  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的水解时间由没有添加 LiCl 的 1 h 延长至 3 h。这是由于 LiCl 的存在在一定程度上抑制了  $\text{TiCl}_4$

的水解, 提高了溶液的稳定性。从不同浓度的  $\text{TiCl}_4$  水溶液中和水解获得纯相  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  所需水解时间如表 1 所示, 其 XRD 分析如图 4 所示。从表 1 和图 4 可以看出, 溶液中 Ti 的浓度越高, 或抑制 Ti 水解的添加剂(如  $\text{LiCl}$ )浓度越高, 获得纯相  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  所需水解时间越长, 但所得  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的结构相同, 其 XRD 谱基本一致。

表 1 不同 Ti( )溶液得到纯相  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的水解时间  
**Table 1** Hydrolysis time for obtaining pure  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  from different Ti(IV) solutions

Solution	Initial Ti( ) concentration/ ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Initial LiCl concentration/ ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Hydrolysis time/h
Ti-0.5	0.5	0	1
Ti-1.0	1.0	0	5
Ti-1.5	1.5	0	5
Li-1.0	0.5	1.0	3

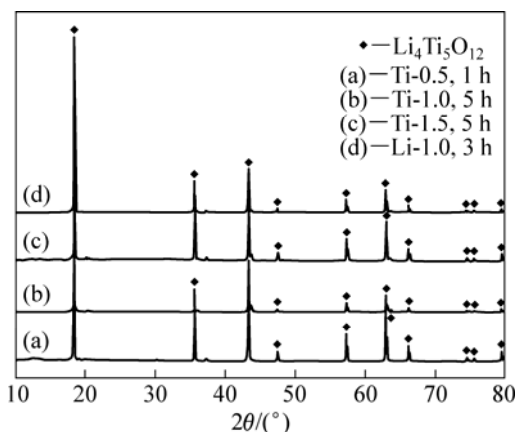
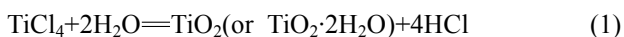


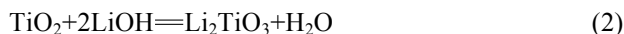
图 4 以不同溶液制备的纯相  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的 XRD 谱  
**Fig.4** XRD patterns of pure  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  obtained from different Ti(IV) solutions

实验研究发现,  $\text{TiCl}_4$  水溶液的水解存在一个诱导期, 在水解初期, 由于均相成核速度缓慢, 水解产生的  $\text{HCl}$  浓度较低, 水解所得  $\text{TiO}_2$  的结晶度低, 活性较好。随着水解过程的进行,  $\text{Li}^+$  嵌入  $\text{TiO}_2$ (或其水合物) 形成 Li 与 Ti 摩尔比较高的中间锂钛氧化物  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ 。 $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  在进一步的水解过程与新生成的  $\text{TiO}_2$ (或其水合物) 作用发生原位相转变形成  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  前驱体(少部分  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  在热处理过程与  $\text{TiO}_2$  作用转变成  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ )。其过程可以用以下 3 个方程式来描述。

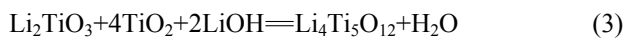
1)  $\text{TiCl}_4$  水溶液水解形成活性  $\text{TiO}_2$  :



2) 活性  $\text{TiO}_2$  嵌锂形成中间锂钛氧化物  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  :



3) 中间锂钛氧化物  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  进一步与活性  $\text{TiO}_2$  反应形成  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  前驱体 :



$\text{Li}_2\text{TiO}_3$  和  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  都有迁移离子的能力, 而且两者都具有层状结构:  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  为尖晶石型,  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  为岩盐型, 它们的这种层状结构非常相似, 只有处在 8a 位置的 Li 离子半径有所差别:  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  为  $0.76\text{\AA}$ ,  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  为  $0.59\text{\AA}$ <sup>[17-18]</sup>。 $\text{Li}_2\text{TiO}_3(002)$  的晶面间距( $4.80\text{\AA}$ ) 与  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}(111)$  的晶面间距( $4.80\text{\AA}$ ) 非常接近<sup>[19-20]</sup>。这两种层状结构互相关联的可能性非常高。水溶液中新生成的活性  $\text{TiO}_2$  通常为无定形, 其结构不稳定, Ti 离子很容易发生短程扩散进入  $\text{Li}_2\text{TiO}_3(002)$  的层间结构而转变成稳定的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}(111)$ 。

### 2.3 DSC-TGA 分析

图 5 所示为  $\text{TiCl}_4$  水溶液原位水解合成的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  前驱体的 DSC-TGA 曲线。从图 5 可以看出, 其热反应过程可以分为 3 个阶段: 第一阶段从室温到  $260^\circ\text{C}$ , 这一阶段的质量损失约为 28.57%, 在  $124.3^\circ\text{C}$  处有一个明显的吸热峰, 为前驱体的脱水(包括吸附水和结晶水)过程; 第二阶段从  $260$  到  $800^\circ\text{C}$ , 这一阶段的质量损失不明显, 在  $602.38^\circ\text{C}$  有一个小放热峰, 为  $\alpha\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  向  $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  转变的过程<sup>[21]</sup>; 此外, 于  $607.0^\circ\text{C}$  处还有一较强的吸热峰, 这是  $\text{TiO}_2$  与  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  结合形成尖晶石  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  过程(式(3)), 反应过程由于水的生成而导致轻微的质量损失( $<1\%$ )。第三阶段在  $800\sim 1100^\circ\text{C}$  之间, DSC 曲线上位于  $947.83^\circ\text{C}$  处有一个较大较宽的吸热峰, 根据 LEYKAMP 等<sup>[21]</sup>的研究, 此为尖晶石  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  向斜方锰矿型  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  转变的相变峰。

图 6 所示为合成的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  前驱体在不同热处理

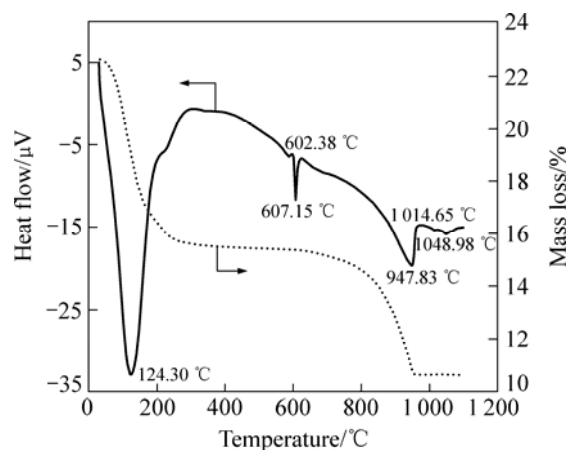


图 5  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  前驱体的 DSC-TGA 曲线  
**Fig.5** DSC-TGA curves of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  precursor

温度条件下所得产物的 XRD 谱。由图 6 可见, 热处理产物中无 LiCl 以及 LiOH 的特征峰, 说明前驱体中存在的 LiOH 和 LiCl 量很少; 550 °C 烧结 6 h 产物的 XRD 谱以  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  为主, 但其衍射峰较宽, 结晶度不太高, 而且在  $2\theta=27.5^\circ$  和  $2\theta=54.5^\circ$  两处有较微弱的金红石型  $\text{TiO}_2$  衍射峰, 而在  $2\theta=20.4^\circ$  和  $2\theta=37.4^\circ$  处有微弱的  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  杂相峰, 表明在此温度下合成产物中含有少量的金红石型  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  杂质。前驱体在 700 °C 热处理 6 h 后,  $\text{TiO}_2$  杂相峰已经基本消失, 但微弱的  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  的特征峰依然存在。随着热处理温度升高至 800 °C 时,  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  与残存的  $\text{TiO}_2$  及 LiOH 反应转变成  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  的特征峰消失, 尖晶石  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的特征峰的强度变大, 衍射峰峰形变尖锐, 这说明产物的结晶度变好, 晶体生长逐渐完整。这与前面的 DSC-TGA 分析结果是一致的。

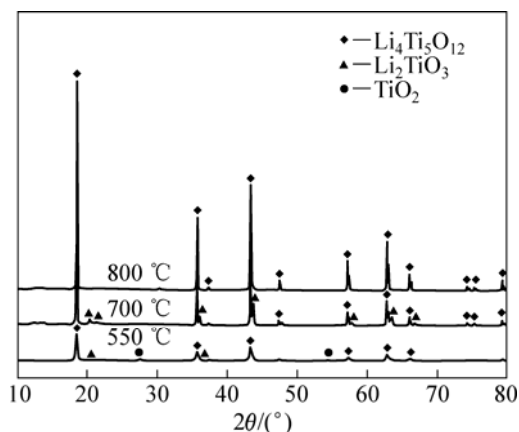


图 6 不同热处理温度合成的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的 XRD 谱

**Fig.6** XRD patterns of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  obtained at different heat treatment temperatures

## 2.4 电性能分析

图 7 所示为 Ti-0.5 溶液水解 1 h、Ti-1.0 和 Ti-1.5 溶液水解 5 h 以及 Li-1.0 溶液水解 3 h 制备的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  在 0.5~2.4 V 电压范围内, 0.1C 倍率下的首次充放电曲线。  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  电化学反应可以表示为



从图 7 可以看出, Ti-0.5 和 Li-1.0 两个试样在充放电过程中都呈现了良好的平台, Ti-0.5 的充放电平台分别为 1.58 和 1.57 V, 与理论充放电平台 1.56 V 接近。而 Li-1.0 试样的充放电平台分别约为 1.61 和 1.51 V, 与 1.56 V 偏离稍大, 这是由于电极的欧姆极化造成的。充放电曲线成 L 形, 具有典型的两相反应特征。而 Ti-1.0 试样的充电平台接近 1.5 V, 其放电平台降至 1.4 V; Ti-1.5 试样的充电平台达到 1.6 V, 其放电平台

反而靠近 1.5 V。Ti-1.0 和 Ti-1.5 两个试样的首次充放电比容量都不到 100  $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 。这可能与试样的粒度和形貌不均匀以及团聚现象严重有关。

图 8 所示为上述 4 个样品的循环比容量曲线。从图 8 可以看出, Ti-0.5 和 Li-1.0 产物的首次放电比容量分别为 201.8、249.9  $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ , 第二次循环后, 其可逆比容量分别为 140.2 和 105.3  $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ , 首次比容量损失较大, 这可能与生成含锂的不可逆氧化物或电解液的分解有关; 经 16 次循环后, Ti-0.5 可逆比容量仍为 113.6  $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ , 为第二次循环容量的 81.03%, 经 10 次循环后, Li-1.0 可逆比容量为 90.5  $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ , 为第二次循环容量的 85.9%。兼顾比容量和循环稳定性, 以浓度为 0.5 mol/L 的  $\text{TiCl}_4$  (Ti-0.5) 水溶液水解 1 h 得到的尖晶石  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  电极材料性能最佳。

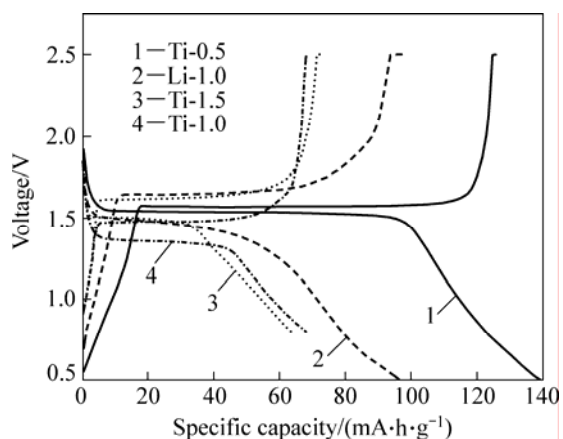


图 7 以不同浓度  $\text{TiCl}_4$  水溶液制备的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的首次充放电曲线

**Fig.7** First charge/discharge curves of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  obtained from different  $\text{TiCl}_4$  solutions

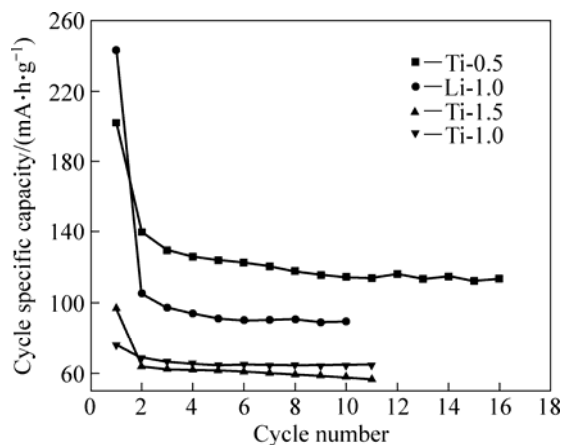


图 8 以不同浓度  $\text{TiCl}_4$  水溶液制备的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的循环性能

**Fig.8** Cycling property of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  obtained from different  $\text{TiCl}_4$  solutions

### 3 结论

1) 从 $\text{TiCl}_4$ 水溶液原位水解合成 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 经历了由 $\text{TiCl}_4 \rightarrow \text{TiO}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{TiO}_3 \rightarrow \text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  3个阶段的原位相转变过程。 $\text{TiCl}_4$ 水溶液的稳定性对 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的合成影响较大。 $\text{Ti}$ 的浓度越高,溶液稳定性越好,获得纯 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 所需的水解时间越长。从不同浓度 $\text{TiCl}_4$ 水溶液合成纯 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 所需自由水解时间分别为: $\text{Ti}$ -0.5水解1 h、 $\text{Li}$ -1.0水解3 h、 $\text{Ti}$ -1.0与 $\text{Ti}$ -1.5水解5 h。

2) 0.1C倍率下,低浓度 $\text{TiCl}_4$ 水溶液(0.5 mol/L)合成的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 具有较好的循环性能,首次放电容量为201.8 mA·h/g,循环16次后,比容量仍为113.6 mA·h/g,充放电平台与 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的理论充放电平台1.56 V接近,具有 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 尖晶石的典型电性能特性。

### REFERENCES

- [1] 张汉平, 付丽君, 吴宇平, 吴浩青, 高村勉. 锂离子电池负极材料的研究进展[J]. 电池, 2005, 35(4): 571-572.  
ZHANG Han-ping, FU Li-jun, WU Yu-ping, WU Hao-qing, GAO Cun-mian. Research progress in anode materials for Li-ion batteries[J]. Battery Bimonthly, 2005, 35(4): 571-572.
- [2] JANSEN A N, KAHAIAN A J, KEPLER K D, NELSON P A, AMINE K, DEES D W, VISSERS D R, THACKERAY M M. Development of a high-power lithium-ion battery[J]. Journal of Power Sources, 1999, 81/82: 902-905.
- [3] OHZUKU T, UEDA A, YAMAMOTO N. Zero-Strain Insertion Material of  $\text{Li}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3})\text{O}_4$  for rechargeable lithium cells[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1995, 142(5): 1431-1436.
- [4] LEONIDOV I A, LEONIDOVA O N, PERELYAEVA L A, SAMIGULLINA R F, KOVYAZINA S A, PATRAKEEV M V. Structure ionic conduction and phase transformation in lithium titanate  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [J]. Physics of the Solid State, 2003, 45(11): 2183-2188.
- [5] LEONIDOV I A, LEONIDOVA O N, PERELYAEVA L A, SAMIGULLINA R F, KOVYAZINA S A, and PATRAKEEV M V. Structure, ionic conduction, and phase transformations in lithium titanate  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [J]. Physics of the Solid State, 2003, 45(11), 2183-2188.
- [6] KIM D H, AHN Y S, KIM J. Polyol-mediated synthesis of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  nanoparticle and its electro-chemical properties[J]. Electrochemistry Communications, 2004, 34(6): 1093-1097.
- [7] KIYOSHI N, RYOSUKE N, TOMOKO A, HIROSHI M. Preparation of particulate  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  having excellent characteristics as an electrode active material for power storage cells[J]. Journal of Power Sources, 2003, 117(12): 131-136.
- [8] 徐宇虹, 巩桂英, 马萍, 张宝宏.  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的合成及其在锂离子电池中的应用[J]. 金属材料与冶金工程, 2007, 35(1): 14-18.  
XU Yu-hong, GONG Gui-ying, MA Ping, ZHANG Bao-hong. Preparation of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  and application in lithium ion battery[J]. Metal Materials and Metallurgy Engineering, 2007, 35(1): 14-18.
- [9] GUERFI A, CHAREST P, KINOSHITA K, PERRIER M, ZAGHIB K. Nano electronically conductive titanium-spinel as lithium-ion storage negative electrode[J]. Journal of Power Sources, 2004, 126: 163-168.
- [10] HUANG Sha-hua, WEN Zhao-yin, ZHU Xiu-jian, GU Zhong-hua. Preparation and electrochemical performance of Ag doped  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [J]. Electrochemistry Communications, 2004, 6: 1093-1097.
- [11] DOKK K, SUGAYA J, MUNAKATA H, KANAMURA K. Preparation of micro-dot electrodes of  $\text{LiCoO}_2$  and  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  for lithium micro-batteries[J]. Electrochimica Acta, 2005, 51: 966-971.
- [12] VENKATESWARLU M, CHENA C H, DO J S, LIN C W, CHOU T C, HWANG B J. Electrochemical properties of nano-sized  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  powders synthesized by a sol-gel process and characterized by X-ray absorption spectroscopy[J]. Journal of Power Sources, 2005, 146: 204-208.
- [13] GAO J, JIANG C, YING J, WAN C. Preparation and characterization of high-density spherical  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anode material for lithium secondary batteries[J]. Journal of Power Sources, 2006, 155: 364-367.
- [14] FATTAKHOVA D, KRTIL P. Electrochemical activity of hydrothermally synthesized Li-Ti-O cubic oxides toward Li insertion[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2002, 149(9): A1224-A1229.
- [15] LI J, TANG Z, ZHANG Z. Controllable formation and electrochemical properties of one-dimensional nanostructured spinel  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [J]. Electrochemistry Communications, 2005, 7: 894-899.
- [16] LI Y J, GEORGE P D. Precipitation of nanosized titanium dioxide from aqueous titanium( ) chloride solutions by neutralization with  $\text{MgO}$ [J]. Hydrometallurgy, 2008, 90: 26-33.
- [17] KUNIMITSU K, YASUHIKO T. Crystal growth and structure refinement of monoclinic  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ [J]. Materials Research Bulletin, 2009, 44(5): 168-172.
- [18] MARNIX W, ERNST R H. Li-ion diffusion in the equilibrium nanomorphology of spinel  $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [J]. The Journal of Physical Chemistry, 2009, 113(2): 224-230.
- [19] ABE Y, MATSUI E, SENNA M. Preparation of phase pure and well-crystallized  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  nanoparticles by precision control of starting mixture and calcining at lowest possible temperatures[J]. The Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2007, 68(8): 681-686.
- [20] EITARO M, YUICHI A, SENNA M. Solid-state synthesis of 70 nm  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  particles by mechanically activating intermediates with amino acids[J]. Journal of American Ceramic Society, 2008, 91(5): 1522-1527.
- [21] LEYKAMP H. Phase equilibria in the Li-Ti-O system and physical properties of  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ [J]. Fusion Engineering and Design, 2002, 61/62: 361-366.