

锂离子电池 $\text{MLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ ($\text{M}=2\text{Na}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 负极材料的研究进展

朱彦荣 刘思远 诸荣孙 伊廷锋*

(安徽工业大学化学与化工学院, 马鞍山 243002)

摘 要 钛酸盐材料由于具有循环寿命长、廉价、安全性好等特点,成为锂离子电池负极材料研究开发的重点。与 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料相比, $\text{MLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ ($\text{M}=2\text{Na}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 负极材料具有更低电位平台。因此,作为全电池的负极材料具有更高的工作电压和能量密度,有望成为动力锂离子电池的热门负极材料,具有更好的应用前景。介绍了 $\text{MLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ 负极材料的结构,综述了近年来 $\text{MLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ 负极材料的合成及掺杂改性方面的研究进展,重点对 $\text{MLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ 负极材料的制备方法和掺杂进行了总结和探讨,并对 $\text{MLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ 负极材料的发展前景进行了展望。

关键词 锂离子电池, 负极材料, $\text{MLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ ($\text{M}=2\text{Na}, \text{Sr}, \text{Ba}$)

Recent development of $\text{MLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ ($\text{M}=2\text{Na}, \text{Sr}, \text{Ba}$) cathode material for lithium-ionic battery

Zhu Yanrong Liu Siyuan Zhu Rongsun Yi Tingfeng

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University of Technology,
Maanshan 243002)

Abstract Lithium titanate materials become the focus of research and development for cathode material of lithium-ionic battery because of its characteristics such as long cycle life, cheap and good safety. $\text{MLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ ($\text{M}=2\text{Na}, \text{Sr}, \text{Ba}$) cathode material have lower potential platform than $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Hence, as the cathode material of full battery, $\text{MLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ has higher working voltage and energy density than those of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Thereby $\text{MLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ hopefully becomes popular cathode material of power lithium-ionic battery, and it has better application prospect than that of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. The structure of $\text{MLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ was introduced, and the recent progress of synthesis and doping modification were reviewed. Emphasis was placed on the summary and discussion of preparation and doping method for $\text{MLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$, and the development prospect was also viewed.

Key words lithium-ionic battery, cathode material, $\text{MLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ ($\text{M}=2\text{Na}, \text{Sr}, \text{Ba}$)

锂离子电池具有工作电压高、比能量高、循环寿命长、自放电率小、环境友好等优点而成为便携式电子产品和电动汽车及混合动力汽车的理想电源,在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,锂离子电池负极材料大多采用各种嵌锂碳材料,但是碳电极的电位与金属锂的电位很接近;当电池过充电时,碳电极表面易析出金属锂,会形成枝晶而引起短路,温度过高时易引起热失控等^[4]。因此,亟需寻找能在比碳电位稍正的电位下嵌入锂,廉价、安全可靠和高比容量的新的负极材

料。尖晶石钛酸锂($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)是一种“零应变”插入半导体材料,它以优良的循环性能和稳定的结构而成为备受关注的锂离子电池负极材料^[5-6]。但是 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的嵌锂电位平台约为 1.55V,作为锂离子电池负极组成全电池时,降低了电池的放电电压,进而降低了电池的能量密度。 $\text{MLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ ($\text{M}=2\text{Na}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 系列负极材料具有同 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 一样的安全性及结构稳定性的优点,但是嵌锂电位比 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 略低,作为锂离子电池负极组成全电池时,可以提高电池的电压和能量密度。低廉的价格和优异的安全性

基金项目:国家自然科学基金(51404002、51774002);高校优秀青年人才支持计划重点项目(gxyqZD2016066);安徽省自然科学基金项目(1508085MB25);安徽省安徽工业大学优秀创新团队项目(TD201202);大学生创新创业训练计划资助项目(201610360157)

作者简介:朱彦荣(1976-),女,高级实验师,主要研究方向为锂离子电池电极材料。

联系人:伊廷锋(1979-),男,教授,博士研究生导师,主要研究方向为新能源材料。

使 $\text{MLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ 材料特别适用于动力电池材料,从而使基于 $\text{MLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ 材料的锂离子电池成为更有竞争力的动力电池。

1 $\text{MLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ ($\text{M}=2\text{Na},\text{Sr},\text{Ba}$) 的结构

$\text{MLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ ($\text{M}=2\text{Na},\text{Sr},\text{Ba}$) 晶体晶胞是由中心的 Ti 和边缘的 O 原子构成的正八面体的 TiO_6 网状结构^[7]。所以, $\text{SrLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ 和 $\text{BaLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ 为 Cmca 空间群^[8], 而 $\text{Na}_2\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ 则因为 2 个 Na 原子替代 1 个二价金属原子使得 11 位置被填满, 此时结构有更高的对称性, 为 Fmmm 空间群。在 $\text{MLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ 结构中有 6 个 Ti^{4+} , 理论上全部可以转变为 Ti^{3+} , 从而提供约 240~280mAh/g 的理论容量, 实际充放电过程中可能比理论值相对小一些。

由于此系列材料的相对分子量较大, 导致其具有更高的振实密度和体积能量密度。而且他们的充放电电压平台也不尽相同, 都比 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的电位平台稍微低些。 $\text{SrLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ 、 $\text{BaLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ 和 $\text{PbLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ 在 1.4~1.5V 左右, $\text{Na}_2\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ 的则相对低些, 在 1.3V 左右。综合来说, 新型材料 $\text{MLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ 作为锂离子电池负极材料比 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 具备更好的性能, 所以对该系列材料的研究也就变得很有吸引力。

2 $\text{MLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ ($\text{M}=2\text{Na},\text{Sr},\text{Ba}$) 的合成方法

2.1 高温固相法

高温固相法是目前用于制备 $\text{MLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ 负极材料最常用的方法, 以 $\text{Na}_2\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ 及其掺杂材料为例, 合成可参考文献[9]进行。将 $\text{CH}_3\text{COOLi}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 TiO_2 及 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$ 按照既定比例称取一定量置于球磨罐中, 加入少量乙醇球磨 12h, 然后放入烘箱 60~80℃ 烘干, 得到未烧结的前躯体, 取出部分烘干的产物捣碎放于瓷舟, 在 800℃ 煅烧, 冷却至室温得到 $\text{Na}_2\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ 材料。

Shu 等^[10]采用高温固相法在不同温度下成功制备了 $\text{Na}_2\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ 负极材料, 充放电测试表明, 800℃ 下制备的 $\text{Na}_2\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ 负极具有最好的电化学性能, 在 1~3V 之间循环, 充放电电流密度分别为 100、200、300、400、500mA/g 时, 其可逆容量分别为 89.9、81.3、75.2、69.6、65.5mAh/g。Li 等^[11]采用高温固相法在 900℃ 下成功制备了 $\text{Na}_2\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ 负极材料, 其粒径分布在 200~400nm 之间, 100mA/g 的电流密度循环时, 可逆容量在 74mAh/g, 50 次循环后, 容量保有率超过 98%。Liu 等^[12]采用高温固相法制备了 $\text{SrLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ 负极

材料, 并利用 ex XRD 证明了在 950℃ 下制备的材料具有最好的电化学性能, 1C 倍率循环 1000 次, 其容量保有率仍然超过 90%。Lin 等^[13]采用高温固相法在 950℃ 下成功制备了 $\text{SrLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ 负极材料, 50mA/g 的电流密度循环时, 首次容量在 170.3mAh/g, 50 次循环后, 容量保有率超过 91%, 显示了优秀的电化学性能。Liu 等^[14]采用高温固相法制备了 $\text{SrLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ 材料, 并采用 in-situ XRD 和 in-situ EIS 技术研究了其嵌/脱锂动力学, in-situ XRD 结果表明, $\text{SrLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}/\text{Li}$ 电池放电至 0.5V 时, 其晶胞体积膨胀了大约 2.74%; in-situ EIS 结果表明, $\text{SrLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ 材料在脱锂时其电荷转移电阻小于嵌锂时, 在 2.5~1.3V 之间循环时, 电荷转移电阻变化最小, 且具有最好的循环性能。高温固相法设备和工艺简单, 便于工业化生产, 但该法的制备周期较长, 产物颗粒较大, 粒度分布较宽, 但该方法工艺简单, 易于实现工业化^[15-16]。

2.2 其他方法

$\text{MLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ ($\text{M}=\text{Sr},\text{Ba}$) 负极材料的溶胶-凝胶法制备鲜有报道, 这可能与铈盐和钡盐难于溶于有机溶剂有关。 $\text{Na}_2\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ 材料的溶胶-凝胶法制备是将钛酸四丁酯在搅拌条件下溶于无水乙醇和柠檬酸的混合溶液, 然后将 $\text{CH}_3\text{COOLi}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶于乙醇的水溶液; 将上述溶液混合, 形成稳定的溶胶体系, 通过干燥将溶质聚合成凝胶, 在空气中煅烧分解凝胶得到 $\text{Na}_2\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ ^[17]。Wu 等^[17]分别采用高温固相法和溶胶-凝胶法制备了 $\text{Na}_2\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ 负极材料, 结果表明, 采用溶胶-凝胶法制备的材料具有更好的电化学性能和可逆容量, 其原因在于采用该方法制备的材料具有更小的粒径和更大的表面积, 进而减小了电化学阻抗, 提高了材料的电化学性能。溶胶-凝胶法可以保证锂离子和其他金属离子在原子级水平均匀混合, 从而降低离子在晶格重组时迁移所需的活化能, 有利于降低反应温度和缩短反应时间, 但是该方法工艺复杂、成本较高、工业化生产难度较大^[18-19]。

熔盐合成法主要是利用具有低熔点的碱金属盐类作为反应介质, 反应物在液相中能够实现原子尺度的混合, 能使合成反应在较短的时间内和较低的温度下完成, 合成产物各组分配比准确, 成分均匀, 形成纯度较高的反应产物^[20-21]。Yin 等^[22]以 NaCl 和 KCl 为反应介质利用熔盐合成法制备了 $\text{Na}_2\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ 负极材料。研究结果表明, 在 700℃ 合成的材料具有最好的电化学性能, 在 1~3V 之间

循环,充放电电流密度分别为 100mA/g 时,500 次循环后,容量仍可达 62mAh/g 。

静电纺丝技术生产方式简单、成本低且原料来源广泛,制备的纤维比表面积大、孔隙率高、孔径小、长径比大,是制备一维纳米材料的最常用技术,它具有操作简单、可连续生产的优点^[23-24]。Li 等^[25]采用静电纺丝技术制备了超长 $\text{SrLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ 纳米线。研究结果表明,在 $0.5 \sim 2.0\text{V}$ 之间循环时, $\text{SrLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ 纳米线具有较高的可逆容量, 0.1C 倍率的可逆容量为 171.4mAh/g ; 20C 倍率时,其可逆容量仍高达 96.2mAh/g ; 10C 倍率充放电时,1000 个循环后的容量仍稳定在 101mAh/g , 平均每个循环容量的衰减仅为 0.0086% , 其优异的电化学性能来源于独特的含有纳米颗粒的一维纳米线结构提高了材料的动力学性能。此外, Dambournet 等^[26]以介孔的板钛矿型 TiO_2 作为模板和反应物,采用模板辅助法制备了 $\text{SrLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ 材料,制备的材料粒径保存了前驱体圆形形状,因此具有高的分散性和堆积密度。以 $\text{SrLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ 为负极材料、 LiMn_2O_4 正极材料组成 2.7V 全电池,展示了较好的循环稳定性和较高的倍率容量。Liu 等^[27]以 $\text{SrLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ 为负极材料组装了 $\text{LiCoO}_2/\text{SrLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ 全电池,研究结果表明, $\text{LiCoO}_2/\text{SrLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ 全电池具有比 $\text{LiCoO}_2/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 全电池更高的工作电压。 50% DOD(放电深度)时, $\text{LiCoO}_2/\text{SrLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ 全电池展示了优异的比充电功率密度,高达 3973W/kg 。

总之,人们通过优化反应条件及改进合成方法等途径来改善 $\text{Na}_2\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ 材料的性能取得了一定成效,但并不能从根本上解决 $\text{Na}_2\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ 电化学性能差的问题。要提高其电化学性能单独开展该方面的工作有一定局限性。

3 $\text{MLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ ($\text{M}=\text{2Na}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 的掺杂改性

与 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 一样,钛酸盐系列负极材料普遍具有较低的电导率和离子电导率。因此, $\text{MLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ 的电子电导率远低于商业化碳材料,这会导致材料在充放电时发生极化现象,所以材料电化学活性较低。事实上电子与离子的传导率低的问题,在锂离子电池电极材料的设计中可以通过掺杂或者包覆提高电极材料的电子电导率和离子电导率^[28-30]。因此,可以通过掺杂金属离子或者表面包覆形成复合材料等方式来提高 $\text{MLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ 电导率。

3.1 $\text{MLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ ($\text{M}=\text{2Na}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 的金属掺杂

Wang 等^[9]采用高温固相法制备了 Li 位掺杂

的 $\text{Na}_2\text{Li}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ ($\text{M}^{n+} = \text{Na}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Ti}^{4+}, \text{V}^{5+}$) 材料,结果表明, Na^+ 、 Mg^{2+} 和 Cr^{3+} 掺杂可以有效提高 $\text{Na}_2\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ 的储锂性能。尤其是 $\text{Na}_2\text{Li}_{1.9}\text{Cr}_{0.1}\text{Ti}_6\text{O}_{14}$, 展示了最高的循环和倍率性能,在 100mA/g 的电流密度下可逆容量可达 262.2mAh/g , 在 700mA/g 的电流密度下为 233.3mAh/g 。原位 XRD 的结果也表明 $\text{Na}_2\text{Li}_{1.9}\text{Cr}_{0.1}\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ 在充放电过程中具有较高的结构稳定性和可逆性。

Wang 等^[31]还采用高温固相法制备了 Ti 位掺杂的 $\text{Li}_2\text{Na}_2\text{Ti}_{5.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{14}$ ($\text{M}=\text{Al}, \text{Zr}, \text{V}$) 负极材料,研究表明金属离子掺杂可以有效提高 $\text{Na}_2\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ 的电子电导率和离子扩散系数,尤其是 $\text{Na}_2\text{Li}_2\text{Ti}_{5.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{14}$, 具有最高的电子电导率 ($1.02 \times 10^{-9}\text{S/cm}$) 和离子扩散系数 ($8.38 \times 10^{-15}\text{cm}^2/\text{s}$)。最终导致 $\text{Na}_2\text{Li}_2\text{Ti}_{5.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{14}$ 具有最好的电化学性能。在 $0 \sim 3\text{V}$ 之间循环时, 1000mA/g 的电流密度下仍然可以提供 180.7mAh/g 的可逆容量。原位 XRD 的结果也表明 $\text{Na}_2\text{Li}_2\text{Ti}_{5.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{14}$ 在可逆脱嵌锂过程中的稳定性。Lao 等^[32]进一步研究了 Al 的掺杂量对 $\text{Na}_2\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ 电化学性能的影响,研究表明, Al 在 Li 位的掺杂轻微影响 $\text{Na}_2\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ 的粒径, $\text{Li}_{1.95}\text{Al}_{0.05}\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ 展示了最好的电化学性能,在 $0 \sim 3\text{V}$ 之间循环,充放电电流密度分别为 $200, 300, 400\text{mA/g}$ 时,其可逆容量分别为 $224.8, 204.7, 192.4\text{mAh/g}$ 。原位 XRD 的结果表明其稳定的倍率性能来源于其循环过程中的结构稳定性。Wu 等^[33]研究了 Na 掺杂的 $\text{Na}_x\text{Li}_{4-x}\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ ($0 \leq x \leq 4$) 材料的电化学性能,结果发现当 $x=2$ 和 $x=4$ 为单一项化合物,其他为混合项。 $\text{Li}_4\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{TiO}_2$) 具有最好的电化学性能。

3.2 $\text{MLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ ($\text{M}=\text{2Na}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 的包覆改性

在材料表面包覆一层导电性优良且在电解液以及在充放电过程保持稳定的物质,用以改善颗粒间的电子传导性能,可以提高材料的循环性能^[34]。显然,碳具有成本低、对充放电过程副作用小等优点是满足上述要求的优良导电剂^[35-36]。Wu 等^[37]研究了不同的碳材料包覆对 $\text{Na}_2\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ 材料性能的影响,结果表明,采用碳纳米管包覆的 $\text{Na}_2\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}/\text{CNT}$ 材料具有最好的电化学性能,在 $1 \sim 3\text{V}$ 之间循环,充放电电流密度分别为 $100, 200, 300, 400\text{mA/g}$ 时,其可逆容量分别为 $111.4, 110, 103.9, 98.9\text{mAh/g}$, 其倍率性能远高于炭黑(CB)、石墨烯(GN)及 CB/GN/

CNT 混合包覆的 $\text{Na}_2\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ 材料。

此外, Ag 是一种有效的可提高电极材料电化学性能的添加物, 例如, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{-Ag}^{[38]}$, $\text{TiO}_2\text{-Ag}^{[39]}$ 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Ag}^{[40]}$ 等复合结构表现出了较好的循环性能和较高的比容量。Lin 等^[41]研究了不同含量的 Ag 包覆对 $\text{BaLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ 材料性能的影响, 结果显示质量分数为 6% 的 Ag 包覆的 $\text{BaLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ 材料展示了最好的充放电性能, 在 0.5~2V 之间循环, 充放电电流密度分别为 100、200、300、400、500mA/g 时, 其可逆容量分别为 149.1、147.5、139.7、132.6、126.7mAh/g, 其优异的倍率性能来源于高导电性的纳米 Ag 粒径提高了 $\text{BaLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ 材料的导电性, 进而减小了充放电过程中的电化学极化。

4 结语

$\text{MLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ ($\text{M}=\text{2Na, Sr, Ba}$) 负极材料具有和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料一样的结构稳定性和热力学稳定性, 但是前者具有更低的嵌锂电位, 可以提高电池的工作电压和能量密度, 因而可能具有更好的应用前景, 有望成为下一代锂离子电池的负极活性材料。但目前关于 $\text{MLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ ($\text{M}=\text{2Na, Sr, Ba}$) 的研究工作才刚刚开始, 还主要集中在材料制备上, 对于掺杂改性的研究比较少。制备方法上还是主要采用高温固相法, 但是这种方法制备的材料粒径分布较宽, 不利于其电化学性能的提高。因此, 需要进一步改进材料的合成技术, 制备纳米材料, 以提高材料的锂离子扩散系数。在提高 $\text{MLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ ($\text{M}=\text{2Na, Sr, Ba}$) 电化学性能方面, 可以通过离子掺杂或者包覆导电性物质等方法进行结构调控, 提高其电子电导率和离子电导率。此外, 还可以结合第一性原理计算, 通过计算材料的电子结构及电位与结构的关系, 模拟锂离子在材料中的扩散, 设计高稳定性、高性能的 $\text{MLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ ($\text{M}=\text{2Na, Sr, Ba}$) 掺杂改性材料, 实现理论指导下的此类的材料精确设计和可控合成。另外, 还可以结合电化学原位/非原位测试技术, 查明 $\text{MLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ ($\text{M}=\text{2Na, Sr, Ba}$) 基材料充放电过程中结构的演变, 以期获得全面准确的构效关系, 从而指导高性能的 $\text{MLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ ($\text{M}=\text{2Na, Sr, Ba}$) 基材料的设计, 为提高倍率放电能力奠定基础。因此, 在未来的研究中随着 $\text{MLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ 制备工艺及其掺杂改性研究的深入, $\text{MLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ 综合电化学性能必将不断提高, 在锂离子电池材料应用领域将会具有更广阔的发展空间。

参考文献

- [1] 杨建文, 颜波, 叶璟, 等. 锂钛氧嵌锂负极材料的研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2015, 44(1): 255-260.
- [2] Zhou X, Ma L, Yang J, et al. Properties of graphitized boron-doped coal-based coke powders as anode for lithium-ion batteries[J]. J Electroanal Chem, 2013, 698: 39-44.
- [3] 潘志国, 高标, 甘乾, 等. 多孔 VN 纳米带锂离子电池负极材料研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2015, 44(9): 2318-2321.
- [4] Shyamal K D, Bhattacharyya A J. High lithium storage in mixed crystallographic phase nanotubes of titania and carbon-titania[J]. J Phys Chem C, 2009, 113(40): 17367-17371.
- [5] Yi T F, Yang S Y, Xie Y. Recent advances of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as a promising next generation anode material for high power lithium-ion batteries[J]. J Mater Chem A, 2015, 3(11): 5750-5777.
- [6] Pasquier A D, Laforgue A, Simon P. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /poly(methyl)thiophene asymmetric hybrid electrochemical device[J]. J Power Sources, 2004, 125(1): 95-102.
- [7] Dambournet D, Belharouk I, Amine K. $\text{MLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ ($\text{M}=\text{Sr, Ba, 2Na}$) lithium insertion titanate materials: a comparative study[J]. Inorg Chem, 2010, 49(6): 2822-2826.
- [8] Koseva I, Chaminade J P, Gravereau P, et al. A new family of isostructural titanates, $\text{MLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ ($\text{M}=\text{Sr, Ba, Pb}$) [J]. J Alloy Compd, 2005, 389(1/2): 47-54.
- [9] Wang P, Li P, Yi T F, et al. Enhanced lithium storage capability of sodium lithium titanate via lithium-site doping[J]. J Power Sources, 2015, 297: 283-294.
- [10] Shu J, Wu K, Wang P, et al. Lithiation and delithiation behavior of sodium lithium titanate anode[J]. Electrochim Acta, 2015, 173: 595-606.
- [11] Li P, Wu K, Wang P, et al. Preparation, electrochemical characterization and in-situ kinetic observation of $\text{Na}_2\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ as anode material for lithium ion batteries[J]. Ceram Int, 2015, 41(10): 14508-14516.
- [12] Liu J, Li Y, Wang X, et al. Synthesis process investigation and electrochemical performance characterization of $\text{SrLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ by ex situ XRD[J]. J Alloy Compd, 2013, 581: 236-240.
- [13] Lin X, Li P, Wang P, et al. $\text{SrLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$: a probable host material for high performance lithium storage[J]. Electrochim Acta, 2015, 180: 831-844.
- [14] Liu J, Wu B, Wang X, et al. Study of the Li^+ intercalation/delithiation behavior of $\text{SrLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ by in-situ techniques[J]. J Power Sources, 2016, 301: 362-368.
- [15] 伊廷锋, 岳彩波, 朱彦荣, 等. 动力锂离子电池正极材料的研究评述[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(9): 1687-1692.
- [16] 沙鸥, 赵敏寿, 翟静, 等. 锂离子电池新型正极材料 LiFePO_4 的研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(11): 2060-2064.
- [17] Wu K, Wang D, Lin X, et al. Comparative study of $\text{Na}_2\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ prepared by different methods as advanced anode material for lithium-ion batteries[J]. J Electroanal Chem, 2014, 717-718: 10-16.
- [18] 常龙娇, 罗绍华, 王志远, 等. 高电压正极材料 LiMnPO_4 的研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2014, 43(9): 2297-2304.

- [19] 苗翠,周佳,孙淑清,等. LiFePO_4 液相合成法的最新研究进展[J].稀有金属材料与工程,2013,42(S2):379-382.
- [20] 王国庆,吕菲,白莹,等.复合熔盐法合成 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 及其电化学性能研究[J].功能材料,2008,39(7):1158-1165.
- [21] 裴先茹,王晓东,张顺利,等.熔融法制备纳米管 Li-Ti-O 化合物及其表征[J].无机化学学报,2006,22(12):2135-2140.
- [22] Yin S Y, Feng C Q, Wu S J, et al. Molten salt synthesis of sodium lithium titanium oxide anode material for lithium ion batteries[J]. J Alloy Compd, 2015, 642: 1-6.
- [23] 龚雪,杨金龙,姜玉林,等.静电纺丝技术在锂离子动力电池中的应用[J].化学进展,2014,26(1):41-47.
- [24] 张永龙,胡学步,徐云兰,等.不同形貌结构 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料的最新进展[J].化学学报,2013,71(10):1341-1353.
- [25] Li H, Shen L, Ding B, et al. Ultralong $\text{SrLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ nanowires composed of single-crystalline nanoparticles: Promising candidates for high-power lithium ions batteries[J]. Nano Energy, 2015, 13: 18-27.
- [26] Dambournet D, Belharouak I, Ma J, et al. Template-assisted synthesis of high packing density $\text{SrLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ for use as anode in 2.7-V lithium-ion battery[J]. J Power Sources, 2011, 196(5): 2871-2874.
- [27] Liu J, Sun X, Li Y, et al. Electrochemical performance of $\text{Li-CoO}_2/\text{SrLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ batteries for high-power applications[J]. J Power Sources, 2014, 245: 371-376.
- [28] 邓海福,聂平,聂平,等.锂离子电池用高电位正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ [J]. 化学进展, 2014, 26(6): 939-949.
- [29] 万洋,郑莽估,侯敦敏,等.锂离子电池正极材料磷酸锰锂研究进展[J].化学学报,2014,72(5):537-551.
- [30] Zhao B, Ran R, Liu M. A comprehensive review of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -based electrodes for lithium-ion batteries: The latest advancements and future perspectives[J]. Mater Sci Eng R, 2015, 98: 1-5.
- [31] Wang P, Li P, Yi T F, et al. Improved lithium storage performance of lithium sodium titanate anode by titanium site substitution with aluminum[J]. J Power Sources, 2015, 293: 33-41.
- [32] Lao M, Li P, Wang P, et al. Advanced electrochemical performance of $\text{Li}_{1.95}\text{Al}_{0.05}\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ anode material for lithium ion batteries[J]. Electrochim Acta, 2015, 176: 694-704.
- [33] Wu K, Shu J, Lin X, et al. Phase composition and electrochemical performance of sodium lithium titanates as anode materials for lithium rechargeable batteries[J]. J Power Sources, 2015, 275: 419-428.
- [34] Wang W, Gu L, Qian H, et al. Carbon-coated silicon nanotube arrays on carbon cloth as a hybrid anode for lithium-ion batteries[J]. J Power Sources, 2016, 307: 410-415.
- [35] 韩飞,陆安慧,李文翠.结构可控的炭基材料在锂离子电池中的应用[J].化学进展,2012,24(12):2443-2456.
- [36] Li H, Zhou H. Enhancing the performance of Li-ion batteries by carbon-coating: present and future[J]. Chem Commun, 2012, 48(9): 1201-1217.
- [37] Wu K, Shu J, Lin X, et al. Enhanced electrochemical performance of sodium lithium titanate by coating various carbons[J]. J Power Sources, 2014, 272: 283-290.
- [38] Krajewski M, Michalska M, Hamankiewicz B, et al. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ modified with Ag nanoparticles as an advanced anode material in lithium-ion batteries[J]. J Power Sources, 2014, 245: 764-771.
- [39] Cai Y, Wang H E, Jin J, et al. Hierarchically structured porous TiO_2 spheres constructed by interconnected nanorods as high performance anodes for lithium ion batteries[J]. Chem Eng J, 2015, 281: 844-851.
- [40] 吴平,杜宁,张辉,等.锂离子电池用 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Ag}$ 复合纳米棒负极材料的制备及储锂性能[J].高等学校化学学报,2013,34(4):668-673.
- [41] Lin X, Wang P, Li P, et al. Improved the lithium storage capability of $\text{BaLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ by electroless silver coating[J]. Electrochim Acta, 2015, 186: 24-33.

收稿日期:2016-11-07

(上接第 34 页)

- [35] 丁文武,曹汝毅,孙铭珍,等.纳米磁性四氧化三铁固定脂肪氧合酶的研究[J].食品与机械,2015,31(4):1-4.
- [36] 孙宁,胡飞.超顺磁性颗粒表面复合修饰及用于固定化 α -淀粉酶载体的效果[J].农业工程学报,2016,32(11):290-294.
- [37] Deng Y, Deng C, Qi D, et al. Synthesis of core/shell colloidal magnetic zeolite microspheres for the immobilization of trypsin[J]. Advanced Materials, 2009, 21(13): 1377-1382.
- [38] Zeng L, Luo K, Gong Y. Preparation and characterization of dendritic composite magnetic particles as a novel enzyme immobilization carrier[J]. Journal of Molecular Catalysis B Enzymatic, 2006, 38(1): 24-30.
- [39] Yang H, Zhu Y. Size dependence of SiO_2 particles enhanced glucose biosensor[J]. Talanta, 2006, 68(3): 569-574.
- [40] 常青.纳米四氧化三铁及其复合材料的制备与应用[D].武汉:华中科技大学,2011.
- [41] Deng Y, Wang C, Shen X, et al. Preparation, characterization, and application of multistimuli-responsive microspheres with fluorescence-labeled magnetic cores and thermoresponsive shells[J]. Chemistry, 2005, 11(20): 6006-6013.
- [42] Jordan A, Wust P, Föhling H, et al. Inductive heating of ferromagnetic particles and magnetic fluids: physical evaluation of their potential for hyperthermia[J]. International Journal of Hyperthermia, 1993, 9(1): 51-56.
- [43] Ito A, Kuga Y, Honda H, et al. Magnetite nanoparticle-loaded anti-HER2 immunoliposomes for combination of antibody therapy with hyperthermia[J]. Cancer Letters, 2004, 212(2): 167-175.
- [44] 陈春.用于免疫层析的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 纳米粒的制备方法研究[D].武汉:华中科技大学,2013.
- [45] 杨筱筱,刘文宝,张潇予,等.四氧化三铁纳米团簇的表面修饰及生物毒性研究[J].人工晶体学报,2016,45(2):551-557.

收稿日期:2016-10-24

修稿日期:2017-11-29