

# 水体系自组装法制备钛酸锂纳米负极材料研究

刘梦菁 胡国新\*

(上海交通大学机械与动力工程学院,上海 200240)

**摘 要** 以偏钛酸粉末作为钛源,制备钛酸锂( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ )纳米材料, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 由含锂过氧化钛配合物分解自组装后经煅烧结晶而得。采用 X 射线衍射、扫描电子显微镜、氮气吸附-脱附和恒流充放电测试对材料结构、形貌和电化学性能进行表征。结果表明:水体系下,锂钛摩尔比为 4:5、于 600℃煅烧 5h 得到的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  纳米球颗粒粒径在 500nm 左右,且具有丰富的孔隙,比表面积达到 22.947m<sup>2</sup>/g;在电流密度 4000mA/g 条件下,比容量为 157mAh/g,电流密度 500mA/g 下循环 400 次放电容量保持率为 95.2%。表明水体系自组装形成的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  纳米负极材料可以缩短锂离子迁移距离,其多孔性可以增大电解液与电极活性材料的接触面积,使离子电子传输速率同时得到提高,从而获得优异的电化学性能。

**关键词** 锂离子电池,钛酸锂,纳米材料,自组装,电化学性能

## Self-assembly preparation of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanomaterial in water system

Liu Mengjing Hu Guoxin

(School of Mechanical and Power Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240)

**Abstract** The lithium titanate ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) nanomaterial was prepared by using metatitanic acid powder as a titanium source.  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  was obtained by decomposing and self-assembling a lithium-containing titanium oxide complex after calcination and crystallization. The structure, morphology and electrochemical properties of the materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), nitrogen adsorption desorption (BET), and constant current charge and discharge tests. Under the water system, with the lithium to titanium ratio of 4:5, lithium titanate nanospheres about 500nm can be obtained by calcining 5 hours at 600℃, and abundant pores with a specific surface area of 22.947m<sup>2</sup>/g were formed. The specific capacity current density was 157mAh/g at 4000mA/g and the capacity retention was 95.2% after 400 cycles at 500mA/g. Therefore, the lithium titanate nanoparticles can shorten the lithium ion migration distance and the porosity can increase the contact area between the electrolyte and the electrode active material, the excellent electrochemical performance were obtained.

**Key words** lithium-ion battery,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , nanomaterial, self-assembly, electrochemical performance

随着锂离子电池在可移动电子设备能量存储、电动汽车动力电源和大型固定储能供电等方面的需求日益增加,能量高、功率大以及安全性强的锂离子电池的研究成为热点<sup>[1-2]</sup>。目前商业化锂离子电池使用的石墨负极材料由于理论容量低,  $\text{Li}^+$  离子扩散系数低,锂枝晶导致容量衰减和安全威胁,难以满足对锂离子电池的要求<sup>[3]</sup>。尖晶石结构的钛酸锂( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ )具有稳定的充放电电压平台( $\sim 1.55\text{V}$  vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ),在充放电过程中锂离子的嵌入和脱嵌不会对  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的晶型结构造成影响,具有“零应

变”性能。与传统石墨负极材料相比,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  具有较高的锂离子扩散系数,高度的安全性和稳定性使其备受关注<sup>[4-6]</sup>。

目前通过液相法制备  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  材料都是以有机金属钛化合物,如钛酸四丁酯<sup>[7-8]</sup>或异丙醇钛<sup>[9-10]</sup>为钛源来实现的, Ti 在  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  中质量比高达 52.2%。但是有机钛源较高的价格、有机溶剂的大量使用以及单位体积产率低等问题均导致难以实现绿色、低成本、高产率制备高倍率性能的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  纳米材料。Zhu 等<sup>[11]</sup>将偏钛酸粉末在过氧化氢的

基金项目:国家自然科学基金(51676128)

作者简介:刘梦菁(1992-),女,硕士研究生,研究方向为锂离子电池负极材料。

联系人:胡国新(1963-),男,教授,博士生导师,从事锂离子电池研究工作。

作用下溶解在氢氧化锂溶液中,得到含锂过氧化钛配合物溶液,在高温高压水热条件下成功制备了  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  纳米材料。

本研究以价廉易得的偏钛酸粉末作为钛源,将其溶解在含有锂源的氨水和过氧化氢的混合溶液中,获得高浓度的含锂过氧化钛配合物,常压下微加热即可促使该配合物迅速发生分解并自组装成核生长,同时采用低压沸腾浓缩方法快速干燥形成的悬浊液,得到前驱体粉末,经过煅烧结晶得到尖晶石结构  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。该制备方法操作简单,在常压较低温度下即可进行。

## 1 实验部分

### 1.1 原料与仪器

二水醋酸锂、过氧化氢(质量分数 30%,分析纯);无水乙醇(分析纯)、氨水(质量分数 28%,分析纯);偏钛酸(直径 $\sim 1\mu\text{m}$ ),安徽宣城晶瑞新材料有限公司;实验用水均为去离子水。

X 射线衍射仪(XRD, D/max-2200/PC 型),日本 Rigaku 公司;扫描电子显微镜(SEM, FEI sirion 200 型),美国 FEI 公司;高分辨透射电子显微镜(HRTEM, JEM-2100F 型),日本 JEOL 公司;比表面积及孔隙度分析仪(TriStar II 3020 型),美国 Micromeritics 公司;电池测试仪(CT2001A 型),武汉市蓝电电子股份有限公司。

### 1.2 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 纳米材料的制备

采用水体系和乙醇体系作为溶剂制备  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  纳米材料,制备过程如下:

水体系  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  纳米材料的制备:将 0.41g (0.004mol) 二水醋酸锂溶解在 10mL 质量分数 30%过氧化氢与质量分数 28%氨水的混合溶液中(两者体积比为 1:1),再加入 0.49g (0.005mol) 偏钛酸粉末,在水浴锅中于 30℃ 搅拌至完全溶解,得到黄色透明配合物溶液,抽滤除去杂质;将配合物溶液置于 60℃ 水浴锅中搅拌,搅拌 15min 后气泡量突然急剧增多,溶液迅速变浑浊,得到悬浊液。采用沸腾浓缩方式,对装有悬浊液的密闭烧瓶抽取微负压,使悬浊液在 60℃ 达到沸腾状态加速浓缩,其间不断搅拌以保证产物的均匀性,20min 后水完全蒸干。将产物置于真空干燥箱中于 60℃ 干燥并研磨成粉末,得到粉末状前驱体 LT45。最后,将前驱体置于管式炉中,在氩气保护下于 600℃ 煅烧 5h,得到中间产物 LT4505。为考察实验参数对产物的影响,在制备方法相同的条件下,通过改变配合物溶液中锂

钛摩尔比和煅烧时间,制备了锂钛摩尔比及煅烧时间不同的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  纳米材料(见表 1),将材料命名为 LTabxx,其中 ab 指 Li 与 Ti 摩尔比为 a:b,xx 指煅烧时间为 xx 小时,制备的样品分别记作 LT2505,LT8505,LT4501,LT4510。

乙醇体系  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  纳米材料的制备:将 0.41g (0.004mol) 二水醋酸锂溶解于 10mL 无水乙醇中,再加入 0.49g (0.005mol) 偏钛酸,常温搅拌 2h 后,置于 60℃ 水浴锅中长时间搅拌至溶液完全蒸干,将产物置于真空干燥箱中于 60℃ 干燥并研磨成粉末。最后,将干燥粉末置于管式炉中,在氩气保护下于 600℃ 煅烧 5h,制备的样品记作 LT4505-OH。

表 1 合成条件不同时制备的系列  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  纳米材料

| 样品        | 溶剂           | $n(\text{Li}):$<br>$n(\text{Ti})$ | 600℃ 煅烧<br>时间/h |
|-----------|--------------|-----------------------------------|-----------------|
| LT45      | 水体系、含过氧化氢和氨水 | 4:5                               | 0               |
| LT4505    | 水体系、含过氧化氢和氨水 | 4:5                               | 5               |
| LT2505    | 水体系、含过氧化氢和氨水 | 2:5                               | 5               |
| LT8505    | 水体系、含过氧化氢和氨水 | 8:5                               | 5               |
| LT4501    | 水体系、含过氧化氢和氨水 | 4:5                               | 1               |
| LT4510    | 水体系、含过氧化氢和氨水 | 4:5                               | 10              |
| LT4505-OH | 乙醇体系         | 4:5                               | 5               |

### 1.3 测试与表征

采用 X 射线衍射仪测试样品的晶体结构,测试条件:Cu 靶,辐射波长  $\lambda = 0.15418\text{nm}$ ,扫描范围  $10\sim 80^\circ$ ,扫描速度为  $5(^\circ)/\text{min}$ 。采用扫描电子显微镜和高分辨透射电子显微镜在 200kV 条件下测试样品的形貌以及微观结构。采用比表面积及孔隙度分析仪得到样品的氮气吸附-脱附曲线,并根据测试结果计算比表面积和孔隙率。

### 1.4 电池组装与电化学性能测试

将样品于 100℃ 加热 20min,以去除样品表面的吸附物及夹层间的部分水分子,然后与导电炭黑和聚偏氟乙烯(PVDF)粘结剂以质量比 8:1:1 混合,加入适量的 N-甲基吡咯烷酮(NMP)作为分散剂,充分研磨调成均匀糊状,得到电极浆料。将电极浆料均匀地刮涂在铜箔上,干燥后用切片机将铜箔裁切成直径 14mm 的圆形电极片。用微量分析天平称重电极片,计算样品质量,以便后续计算分析材料的比容量(所有比容量均是基于电极片活性材料的质量)。

将正极壳、工作电极(圆形电极片)、隔膜(美国 Celgard 隔膜有限公司,直径 19mm)、金属锂片(直

径 16mm)、集流体、弹簧片、负极壳在高纯氩气为保护气的 SUPER 系列手套箱内组装成 CR2032 型扣式半电池。电池在封装后需开路静置 24h 再进行电化学测试,目的是使电解液能充分浸润电极材料。采用电池测试仪在 0.01~3.0V(vs. Li/Li<sup>+</sup>) 电压窗口对组装的扣式半电池进行恒流充放电性能测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

前驱体 LT45、锂钛摩尔比不同的样品(LT2505, LT4505, LT8505)、煅烧时间不同的样品(LT4501, LT4505, LT4510)及 LT4505-OH 样品的 XRD 谱图见图 1。

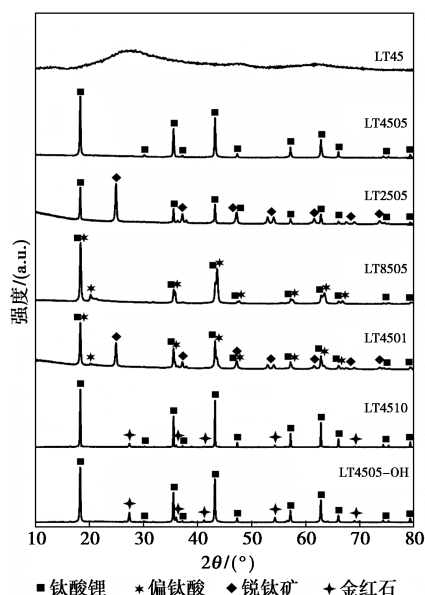


图1 前驱体 LT45 及合成条件不同的样品的 XRD 谱图

从图可以看出,除了前驱体 LT45 没有明显的衍射峰外,其他样品中都存在非常明显的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (JCPDS: 49-0207) 衍射峰,说明煅烧过程中发生结晶,生成了  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  材料。锂钛摩尔比为 4:5、煅烧时间为 5h 得到的样品 LT4505 是最理想的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  产物,其含有的极微量锐钛矿  $\text{TiO}_2$  (PDF # 99-0008) 可与  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  形成晶界,为  $\text{Li}^+$  提供了额外的传输通道和存储位点。此外,其高位嵌锂后形成高导电性  $\text{Ti}^{3+}$ ,贯穿整个脱嵌锂过程,可改善  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  产物的动力学特性<sup>[12]</sup>。从 LT4501 样品的 XRD 谱图可以发现存在少量的富锂相  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  (PDF # 70-0330) 和锐钛矿  $\text{TiO}_2$  (PDF # 99-0008),说明样品煅烧时间不足,锂还未完全嵌入 Ti—O 结

构,无法形成均匀的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  结构;但当煅烧时间增至 10h 时,从 LT4510 样品的 XRD 谱图看出,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的衍射峰位置基本没有较大变化,但衍射峰变得更加尖锐表明样品结晶度更高,出现的微量金红石型  $\text{TiO}_2$  (PDF # 99-0090) 衍射峰,可能是因为煅烧时间过长,造成极少量锐钛矿  $\text{TiO}_2$  向结晶度更致密的金红石型  $\text{TiO}_2$  转变,金红石型  $\text{TiO}_2$  有着特殊的四方结构,  $\text{Li}^+$  在其中的扩散呈高度各向异性,很可能造成某一方向通道的阻塞<sup>[13-14]</sup>,使得嵌锂值远低于理论值,所以应该缩短煅烧时间以避免金红石  $\text{TiO}_2$  的出现。锂钛摩尔比不同条件下,于 600℃ 煅烧 5h 所制备的样品中,当锂钛摩尔比为 2:5 时,体系中锂含量减半,导致 LT2505 含有大量的锐钛矿  $\text{TiO}_2$ ;当锂钛摩尔比为 8:5 时,体系中出现了大量的富锂相  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ 。而采用乙醇体系作为溶剂时,偏钛酸自始至终未溶解,相当于一个固相反应过程,所得 LT4505-OH 中除了含有  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ,还含有不少的金红石型  $\text{TiO}_2$  相,其形成很可能是受偏钛酸 H—Ti—O 结构的影响。因此,选用水体系作为溶剂,锂钛摩尔比为 4:5,于 600℃ 煅烧 5h 有利于生成理想的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  产物。

### 2.2 氮气吸附-脱附曲线测定

图 2 为 LT4505 和 LT4505-OH 样品的氮气吸附-脱附等温曲线图及孔径分布图。从图 2(a) 可以看出,LT4505 的等温线表现为典型的 IV 型曲线,同时还带有明显的 H3 滞后回线。一般认为,此类孔隙结构形成的原因是片状颗粒形成的裂缝状小孔的聚集<sup>[15-16]</sup>。根据 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 模型,从等温线脱附分支可以计算出 LT4505 和 LT4505-OH 的孔径分布(见插图)。在此需要说明的是,孔径分布曲线中位于 4nm 附近的尖锐峰很有可能是由张力强度效应所造成的假峰<sup>[17]</sup>,所以 LT4505 的孔径分布可信区间应该是 3~12nm。而图 2(b) 中 LT4505-OH 并未表现出明显的孔径分布,说明其不存在孔结构特征。采用 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方法计算得到 LT4505 和 LT4505-OH 的比表面积分别为 22.947m<sup>2</sup>/g 和 7.907m<sup>2</sup>/g。该结果表明,LT4505 内部存在开放的介孔结构,很可能是在快速低压沸腾浓缩过程中形成的大量气泡造成了结构的多孔性,这种介孔结构会赋予材料大比表面积。LT4505-OH 是在偏钛酸未溶解情况下,锂离子缓慢地不完全嵌入到偏钛酸结构中,得到的是无孔结构,具有较小的比表面积。

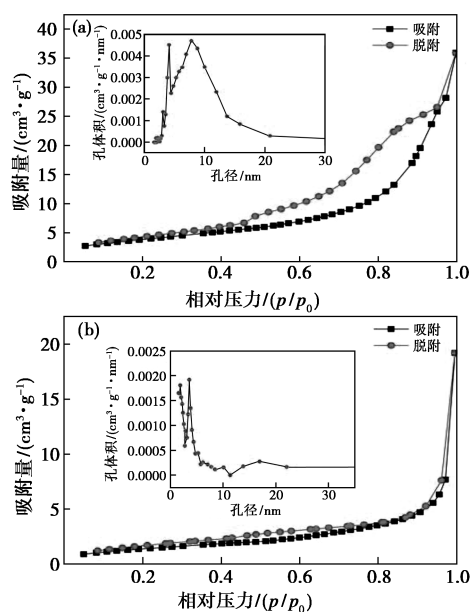


图 2 LT4505(a)和 LT4505-OH(b)样品的氮气吸附-脱附等温曲线图及孔径分布图(见插图)

### 2.3 SEM 分析

图 3 为放大倍率不同的 LT4505 样品的 SEM 图。由图可以看出,水体系作为溶剂,锂钛摩尔比为 4:5 于 600℃ 煅烧 5h 生成的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  基本都为近球形,粒径约 500nm。在水体系中,偏钛酸在过氧化氢作用下溶解在含锂碱溶液中,过氧化氢和  $\text{Ti}^{4+}$  发生络合反应,形成含锂过氧化钛配合物溶液,配合结构为  $[\text{Ti}(\text{O}_2)_2(\text{OH})_2]^{2-}$  或  $[\text{TiO}(\text{O}_2)(\text{OH})_2]^{2-}$  [18-19]。微加热水浴处理时,过氧化钛配合物会发生分解,生成许多八面体结构的  $\text{TiO}_6$  单体或者 2 个单体共边连接,在溶液饱和点以这两者为基础单位发生瞬间成核生长,在后续快速低压沸腾浓缩过程中迅速嵌锂并在煅烧中结晶生成  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  材料。

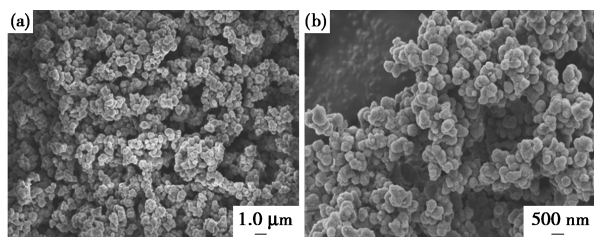


图 3 放大倍率不同的 LT4505 样品的 SEM 图  
[(a)放大 5000 倍;(b)放大 10000 倍]

### 2.4 电化学性能分析

在电压 0.01~3V、电流密度不同条件下,对合成条件不同的样品的倍率性能及循环性能进行考察,结果见图 4。由图 4(a)—图 4(c)可知:随着电流

密度的增加,倍率性能最好的 LT4505 在电流密度 50mA/g、100mA/g、500mA/g、1000mA/g、2000mA/g、3000mA/g 和 4000mA/g 条件下,其平均比容量分别为 263mAh/g、248mAh/g、226mAh/g、204mAh/g、185mAh/g、171mAh/g 和 157mAh/g;当电流密度再次减小到 100mA/g 时,其比容量回归至 247mAh/g,容量保持率为 99.6%,说明 LT4505 在大倍率充放电时保持了很好的机械完整性。一方面小而均匀的颗粒能够缩短锂离子在固相中的扩散距离,另一方面其多孔性可以增大电解液与电极活性材料的接触面积,离子电子传输速率同时得到提高,从而使其具有优异的电化学性能。

图 4(a)为水体系锂钛摩尔比不同的样品的倍率性能。由图可以看出:在 50mA/g 小电流密度下,充放电初期 LT2505 和 LT8505 表现得非常不稳定,两者在电流密度 100mA/g 下的平均比容量分别为 LT4505 比容量的 80.0%和 61.2%;在电流密度 500mA/g、1000mA/g、2000mA/g、3000mA/g 和 4000mA/g 下,LT2505 和 LT8505 的平均比容量分别为 LT4505 比容量的 75.1%和 49.9%,71.7%和 47.3%,67.5%和 37.2%,62.1%和 33.8%,59.2%和 30.1%。说明 LT2505 中锐钛矿  $\text{TiO}_2$  的存在使其电化学性能稍优于含富锂相  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  的 LT8508,但锐钛矿  $\text{TiO}_2$  及富锂相的  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  都会影响  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的倍率性能。研究表明,锐钛矿  $\text{TiO}_2$  的实际储锂容量为 167mAh/g,只有理论值的一半,这是因为当嵌锂系数大于 0.5 后,其晶格中会发生强烈的锂-锂互斥现象,从而阻碍了  $\text{Li}^+$  的进一步嵌入 [20]。而富锂相  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  是一种电化学惰性的物质,导电性差且储锂位少直接导致电极材料容量大幅度降低,严重影响了电极材料的倍率性能。

图 4(b)为水体系煅烧时间不同的样品的倍率性能。由图明显看出:电流密度不同条件下,LT4510 的比容量均小于 LT4501 和 LT4505 的比容量。原因是煅烧时间过长造成产物中  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的结晶度较高,输锂通道受限,同时微量金红石型  $\text{TiO}_2$  的存在进一步减少了嵌锂位点数量,从而使电极材料的比容量大幅度降低。LT4501 的结晶度不及 LT4505 和 LT4510,嵌锂位点数量相对较多,但其含有锐钛矿  $\text{TiO}_2$  和富锂相  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ ,如前所述,两者都对  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  倍率性能产生不利影响。

图 4(c)为水体系 LT4505 和乙醇体系 LT4505-OH 样品的倍率性能。由图可以看出:在电流密度 50mA/g 下,LT4505-OH 的首次放电比容量为

290mAh/g,略大于 LT4505 的首次放电比容量 272mAh/g,但随着电流密度的增加,LT4505-OH 的比容量急剧下降,在电流密度为 100mA/g、500mA/g、1000mA/g、2000mA/g、3000mA/g 和 4000mA/g 条件下,其平均比容量分别为 214mAh/g、176mAh/g、132mAh/g、62mAh/g、22mAh/g 和 10mAh/g;当电流密度再次减小到 100mA/g 时,LT4505-OH 的平均比容量回归至 193mAh/g,容量保持率为 90.2%,小于 LT4505 的容量保持率 99.6%,说明在高电流密度下 LT4505-OH 的电化学性能和机械完整性比水体系 LT4505 差。主要原因可能是 LT4505-OH 颗粒较大且不含孔结构,比表面积小,因此在高倍充放电过程中只有少量的锂在电极材料表面进行脱嵌,导致比容量急剧下降。

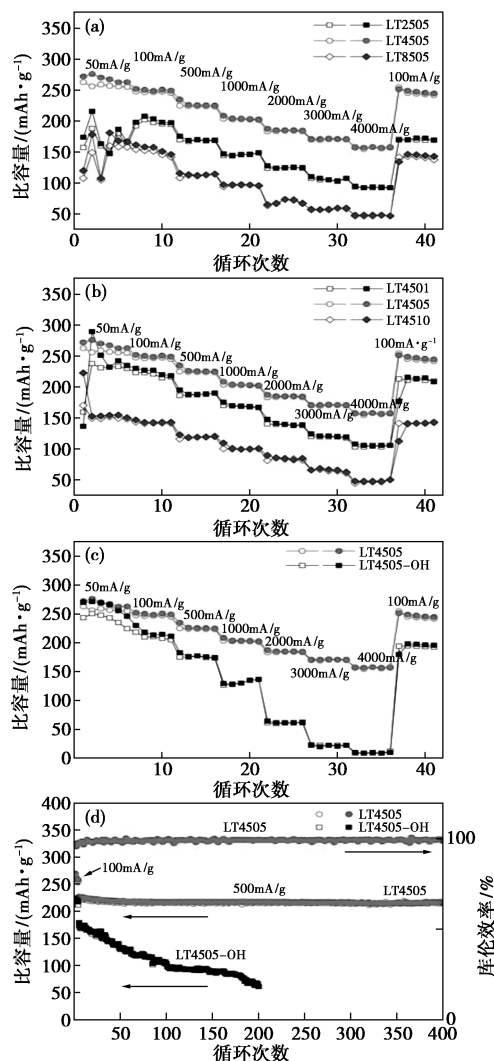


图4 合成条件不同的样品的倍率性能(a—c)及循环性能(d)

注:图中空心符号表示充电过程;实心符号表示放电过程。

图4(d)为水体系 LT4505 和乙醇体系 LT4505-

OH 样品的循环性能。由图看出:循环过程中 LT4505 和 LT4505-OH 首先在电流密度 100mA/g 下充放电 4 次以活化电极,然后在电流密度 500mA/g 下循环。充放电循环 400 次时,LT4505 的放电比容量保持在 216mAh/g,为初始值 (227mAh/g) 的 95.2%;而充放电循环 200 次时,LT4505-OH 的放电容量降至 61mAh/g,为初始值 (179mAh/g) 的 34.1%,循环过程中样品比容量大幅度下降。LT4505 的首次充放电库伦效率为 96%,在后续循环中逐渐达到 100%,证明 LT4505 作为电极材料具有良好的充放电可逆性。

### 3 结论

(1)水体系下采用低压沸腾浓缩工艺,在锂钛摩尔比为 4:5、温度 600℃、煅烧时间 5h 条件下有利于生成理想的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  产物,产物具有最佳的电化学性能。

(2)水体系样品制备过程中,快速低压沸腾浓缩时形成的大量气泡使样品内部存在开放的介孔结构,具有多孔性,而乙醇体系 LT4505-OH 纳米颗粒粗大无孔,水体系 LT4505 的比表面积约为 LT4505-OH 的 3 倍。

(3)水体系 LT4505 在电流密度 4000mA/g 条件下,比容量为 157mAh/g,在电流密度 500mA/g 下循环 400 次,放电容量保持率为 95.2%。小而均匀的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  纳米颗粒能够为锂离子在固相中提供较短的迁移距离,其多孔性增大了电解液与电极活性材料的接触面积,使得离子、电子传输速率同时得到提高,由此获得优异的电化学性能。

### 参考文献

- [1] Blomgren G E. The development and future of lithium ion batteries[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2017, 164 (1): 5019-5025.
- [2] Aravindan V, Lee Y S, Madhavi S. Research progress on negative electrodes for practical Li-ion batteries: beyond carbonaceous anodes[J]. Adv Energy Mater, 2015, 5(13): 43.
- [3] Mahmoud A, Amarilla J M, Saadoun I. Effect of thermal treatment used in the sol-gel synthesis of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  spinel on its electrochemical properties as anode for lithium ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2015, 163(213): 220.
- [4] 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]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(11): 5750-5777.
- [5] Son I H, Park J H, Kwon S, et al. Graphene coating of silicon

- nanoparticles with CO<sub>2</sub>-enhanced chemical vapor deposition [J]. *Small*, 2016, 12(5): 658-667.
- [6] Chabot V, Feng K, Park H W, et al. Graphene wrapped silicon nanocomposites for enhanced electrochemical performance in lithium ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 130 (127): 34.
- [7] Zhang N, Liu Y, Yang J, et al. Preparation and characterization of nanosized multi-sphere Si-TiO<sub>2</sub> based composites for lithium storage [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 212(657): 61.
- [8] Hwa Y, Kim W S, Yu B C, et al. Facile synthesis of Si/TiO<sub>2</sub> (anatase) core-shell nanostructured anodes for rechargeable Li-ion batteries [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2014, 712(202): 6.
- [9] Lee J I, Ko Y, Shin M, et al. High-performance silicon-based multicomponent battery anodes produced via synergistic coupling of multifunctional coating layers [J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8(7): 2075-2084.
- [10] Usui H, Wasada K, Shimizu M, et al. TiO<sub>2</sub>/Si composites synthesized by sol-gel method and their improved electrode performance as Li-ion battery anodes [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 111(575): 80.
- [11] Zhu K, Gao H, Hu G, et al. Scalable synthesis of hierarchical hollow Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> microspheres assembled by zigzag-like nanosheets for high rate lithium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 340(263): 72.
- [12] Kunxu Z, Guo X H. Dual phase Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>-TiO<sub>2</sub> hierarchical hollow microspheres as anode materials for high rate lithium-ion batteries [J]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2017, 167(1): 012012.
- [13] Zhang Y, Tang G Y, Li W, et al. Nanostructured TiO<sub>2</sub>-based anode materials for high-performance rechargeable lithium-ion batteries [J]. *Chemnanomat*, 2016, 2(8): 764-775.
- [14] Wang B, Xin H, Li X, et al. Mesoporous CNT@TiO<sub>2</sub>-C nanocable with extremely durable high rate capability for lithium-ion battery anodes [J]. *Scientific Reports*, 2014, 4: 3729.
- [15] Li J, Wan W, Zhu F, et al. Nanotube-based hierarchical titanate microspheres: an improved anode structure for Li-ion batteries [J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(3): 389.
- [16] Tang Y, Gong D, Lai Y, et al. Hierarchical layered titanate microspherulite: formation by electrochemical spark discharge spallation and application in aqueous pollutant treatment [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(45): 10169-10178.
- [17] Wu H B, Lou X W, Hng H H. Synthesis of uniform layered protonated titanate hierarchical spheres and their transformation to anatase TiO<sub>2</sub> for lithium-ion batteries [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2012, 18(7): 2094-2099.
- [18] Gao Y, Masayuki N, Won-Seon S, et al. Template-free self-assembly of a nanoporous TiO<sub>2</sub> thin film [J]. *J Am Ceram Soc*, 2010, 90(3): 831-837.
- [19] Kakihana M, Kobayashi M, Tomita K, et al. Application of water-soluble titanium complexes as precursors for synthesis of titanium-containing oxides via aqueous solution processes [J]. *Bull Chem Soc Jpn*, 2010, 83(11): 1285-1308.
- [20] Ladislav Kavan, Ji R Rathousk, Michaelgr Tzel, et al. Surfactant-templated TiO<sub>2</sub> (anatase): characteristic features of lithium insertion electrochemistry in organized nanostructures [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2000, 104 (50): 12012-12020.

收稿日期: 2018-10-16

修稿日期: 2019-11-26

### 天津工业生物所在甘油产丁二酸细胞工厂方面取得重要进展

丁二酸可用于 1,4-丁二醇、四氢呋喃、 $\gamma$ -丁内酯及 PBS 可降解塑料的合成,在化工、材料、医药、食品领域有着广泛的用途,被美国能源部列为未来 12 种最有价值的平台化合物之一。构建高效生产丁二酸的微生物细胞工厂,将可再生的生物质资源高效转化为丁二酸,是近年来国际上的研究热点。甘油作为高还原力的碳源,在生产丁二酸等需要较多还原力的产物时具有较大优势。但是,目前代谢工程改造微生物以甘油为底物生产丁二酸仍具挑战性,厌氧条件下丁二酸的产量和生产速率非常低。

中科院天津工业生物技术研究所张学礼研究员带领的微生物代谢工程研究团队通过对厌氧甘油代谢途径的理性分析,推测大肠杆菌原有的两条甘油厌氧代谢途径分别存在着缺乏丁二酸合成的重要前体磷酸烯醇式丙酮酸(PEP)和能量供应不足的问题。团队通过基因编辑手段,将大肠

杆菌中原有的两条甘油代谢途径失活,并使用来自克雷伯氏菌的 ATP 依赖型二羟基丙酮激酶替代了大肠杆菌原有的 PEP 依赖型二羟基丙酮激酶,从而在大肠杆菌中构建了一条新的甘油厌氧代谢途径。新的甘油代谢途径既不消耗 PEP 用于二羟基丙酮的磷酸化,又能额外产生质子动力势为细胞生长和丁二酸外排提供能量。使用这条节能的甘油代谢途径后,丁二酸产量、比生产速率和胞内 ATP 含量分别增加了 282%、63% 和 338%。在厌氧条件下,96 小时内可生产 483mM 丁二酸,转化率达到理论最大转化率的 92%,比生产速率是迄今为止甘油生产丁二酸的最高水平。该研究表明,能量供给是甘油厌氧发酵生产丁二酸的关键调控因素,通过产生质子动力势提高能量供给能显著提高甘油厌氧产丁二酸的合成效率。该研究为利用甘油为原料发酵生产丁二酸奠定了技术基础。(新型)