

文章编号:1673-9981(2010)04-0287-05

# 锂离子电池新型负极材料 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的研究现状与进展

肖志平<sup>1,2</sup>, 王 英<sup>1</sup>, 唐仁衡<sup>1</sup>, 肖方明<sup>1</sup>

(1. 广州有色金属研究院, 广东 广州 510650; 2. 中南大学 材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410083)

**摘 要:**介绍了锂离子电池新型负极材料  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的晶体结构和嵌锂特性, 对  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的制备方法以及掺杂、表面包覆改性研究结果进行了详细地总结和评论, 最后展望了  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  今后发展的趋势。

**关键词:**锂离子电池;  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ; 负极材料; 嵌锂特性; 研究进展

**中图分类号:** TM912.9

**文献标识码:** A

目前, 锂离子电池负极材料主要以具有嵌锂特性的碳/石墨为主, 并且已经实用化, 而其他多处于实验室研究阶段。尽管碳负极材料具有高比能量、成本低廉等优点, 但是也存在很多不足之处<sup>[1-2]</sup>: 其电位与金属锂的电位接近, 容易导致锂离子在电极表面沉积形成锂枝晶; 电解质在电极表面容易发生分解形成固体电解质膜, 降低了首次充放电效率和倍率性能; 存在明显电压滞后现象, 没有平坦的充放电电压平台、热稳定性较差。近来, 负极材料尖晶石型  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  引起了人们极大的兴趣。  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  在锂离子嵌入/脱嵌的过程中保持高度的结构稳定性, 晶格常数基本不发生变化(嵌锂前晶格常数  $a = 0.836 \text{ nm}$ , 嵌锂后  $a = 0.837 \text{ nm}$ ), 被称为“零应变”材料, 具有优异的循环性能<sup>[3]</sup>。此外,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  具有较高较平坦的电压平台(1.55 V), 此电压大于大部分电解质和溶剂的还原电压, 从而不会在电极表面形成一层钝化膜<sup>[4-5]</sup>。然而  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  用作锂离子电池负极材料依然存在一些技术瓶颈有待突破: (1)  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  几乎是一种绝缘体, 电子和离子电导率很低( $10^{-9} \text{ S/cm}$ ), 大电流充放电性能较差。(2) 相对较低的理论比容量(175 mAh/g)。(3) 振实密度低。鉴于以上不足, 国内外的研究者们对  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  展开深入研究, 不断提高材料的电化学性能, 使之得以广泛应用。本文主要对  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的制备工艺、改性方法进行了总结和评述。

## 1 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的晶体结构和特性<sup>[3]</sup>

尖晶石型  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  属于面心立方结构(空间群为  $\text{Fd}3\text{m}$ ), 晶格常数为  $a = 0.836 \text{ nm}$ , 如图 1 所示。其中, 氧离子位于 32e 的位置构成 FCC 的点阵, 3/4 的锂离子占据 8a 位置, 而剩余锂离子与钛离子以 1:5 的比例随机地分布在八面体的 16d 位置。因此,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的结构式可以表示为  $[\text{Li}]_{8a} [\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]_{16d} [\text{O}_4]_{32e}$ 。

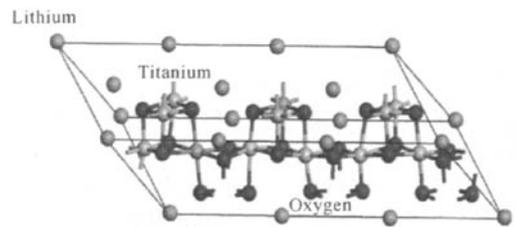


图 1  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的晶体结构

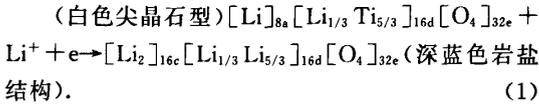
在放电过程中外来嵌入的锂和原本存在于四面体 8a 位置的锂逐渐迁移到八面体间隙的 16c 位置, 最终所有的 16c 位置全部被锂离子所占据, 而在充电的过程中锂离子从 16c 的位置脱出重新回到四面体的 8a 位置。于是在充放电的过程中, 锂离子的迁

收稿日期: 2010-10-20

作者简介: 肖志平(1983—), 男, 湖南邵阳人, 硕士。

移路径为  $8a\ 16c\ 8a$ 。

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  本身不能提供锂源, 只有与能够提供锂源的正极材料(如  $\text{LiCoO}_2$ ) 作为对电极时电池才能够实现循环充放电。嵌锂方程式如下:



从理论上讲, 1 mol 的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  最多能容纳 1 mol 的  $\text{Li}^+$ 。

由于  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的“零应变”特性, 在充放电的过程中其骨架结构基本上不发生变化, 不会因为锂离子在骨架结构中的插入和脱出而引起结构的破坏, 从而保证了该电极材料的循环性能和使用寿命, 防止容量的较快衰减。

## 2 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 制备方法

制备方法对  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的物理性能以及电化学性能至关重要。因此, 开发出成本低廉、能够获得纳米粒径和高振实密度从而具有大电流充放电性能的电极材料的简单制备工艺将成为未来的主要研究方向。目前, 国内外制备  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的方法主要有传统的固相合成法, 溶胶-凝胶法。此外, 在传统制备方法的基础上也演变出一些其它的制备方法如微波合成法、纤维素辅助燃烧合成法、软化学合成法、熔融盐合成法等。

### 2.1 传统制备方法

#### 2.1.1 固相合成法

一般以不同粒径的  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  为初始原料, 按一定比例混合, 在  $800\sim 950\text{ }^\circ\text{C}$  焙烧 12 h 左右才能生成纯相  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。不同的原料、反应时间、煅烧温度等是影响产品物理性能和电化学性能的重要因素。D. peramunage 等<sup>[8]</sup> 研究发现, 在  $800\text{ }^\circ\text{C}$  下, 上述原料都可以合成  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , 但是由于锂源的不同, 导致产物的最终形态有着明显的差异, 这主要与它们的物理性质有关(如熔点)。Hsiao 等<sup>[10]</sup> 采用固相合成的方法制得 D- $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  和 P- $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。研究表明, D- $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  在电压范围  $0.5\sim 2.5\text{ V}$  内, 以  $0.2\text{C}$  的倍率对其进行恒流充电, 再分别以  $0.2\text{C}, 2\text{C}, 5\text{C}, 20\text{C}$  的倍率进行放电, 各自的可逆比容量分别为  $165, 108, 25, 17\text{ mAh/g}$ , 而对于 P- $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  以相同的条件进行充放电, 所得

到的可逆比容量分别为  $169, 144, 128, 73\text{ mAh/g}$ 。由此可见, 孔洞型的比密实型的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  有着更好的电化学性能。原因可能是孔洞型的材料能够为锂离子提供三维的扩散通道, 有利于锂离子的快速嵌入与脱出。钟志强等<sup>[11]</sup> 使用  $\text{TiO}_2, \text{Li}_2\text{CO}_3$  以及石墨微粉为原料, 采用固相合成和机械球磨的方式制备了  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , 着重考察了烧结温度, 烧结时间、石墨微粉掺杂量和原料配比对产物首次放电比容量和容量保持率的影响。结果表明: 烧结温度在  $950\text{ }^\circ\text{C}$ 、烧结时间为 14 h、石墨微粉掺杂质量分数为  $5\%$ 、 $n(\text{Li}):n(\text{Ti})=0.84$  的条件下, 首次放电比容量达到  $173.2\text{ mAh/g}$ , 循环 100 次后, 比容量仍有  $160.6\text{ mAh/g}$ ; 当倍率为  $10\text{C}$  时, 其比容量为  $157\text{ mAh/g}$ 。说明了该产物具有很高的可逆比容量及优良的循环性能和倍率性能。

传统的固相合成方法通常所需要的温度较高, 反应时间长并且会出现团聚现象, 颗粒粒径难以控制且粗大, 分布不均匀, 这样必然增大了锂离子的扩散路径, 从而增大锂离子的扩散阻力和电极的极化。于是最近有研究者<sup>[12]</sup> 从混料工艺的角度入手, 得到了颗粒细小甚至纳米级的产物, 使反应的时间大大地缩短, 有效地改善了  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的物理和电化学性能。

#### 2.1.2 溶胶-凝胶法(Sol-gel)

高剑等<sup>[13]</sup> 以  $\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{TiCl}_4$  为原料通过“外凝胶”的方法制备出性能优良的产物。研究表明: 在  $800\text{ }^\circ\text{C}$  下热处理 16 h 之后, 得到产物颗粒的形状近似球形, 粒径分布均匀, 振实密度高 ( $1.8\text{ g/cm}^3$ ); 首次放电比容量为  $160.7\text{ mAh/g}$ , 且具有优异的循环性能, 20 次充放电循环后, 容量保持率为  $93.5\%$ 。Hao<sup>[14]</sup> 等以草酸作为络合剂合成  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  前驱体, 然后在  $800\text{ }^\circ\text{C}$  下煅烧 20 h, 以  $0.5\text{ mA/cm}^2$  进行充放电, 首次放电容量为  $171\text{ mAh/g}$ , 35 次循环后容量保持率为  $90\%$ 。

通常溶胶-凝胶法热处理的时间较短, 热处理温度较低, 得到的产物均匀性好, 形状近似球形, 甚至可以制备出纳米级颗粒, 产物的电化学性能优异。但是, 在烧结的过程中, 凝胶成粉是一个体积剧烈膨胀的过程, 因此反应炉的利用率较低, 同时有机物在烧结的过程中产生了大量的二氧化碳。其次, 有机化合物原料成本高限制了它的实际应用。此外, 湿团聚现象也是溶胶-凝胶法必须解决的一个关键性问题。

## 2.2 其它合成新方法

此外,目前有不少的研究者在一些新的制备方法上也作了许多工作,采用一系列精细工艺获得了性能优良的电极材料.有研究者<sup>[15]</sup>采用微波法制备出纯相尖晶石型  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ,它具有平稳的电压平台,较高的放电比容量以及优异的循环性能,在一定的放电条件下得到 150 mAh/g 的初始容量,经过 27 次循环之后,容量的保持率为 94%.与传统的制备方法相比,微波法由于有着较大的渗透深度,从而使微波能够被反应物或者热媒介均匀而又迅速地吸收,因此,微波法具有合成温度低、反应时间短(甚至几分钟)的优点.利用微波法的这种高能量快速加热的特点,可瞬间反应制备纯度高、性能好<sup>[16]</sup>的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ .最近,也有人研究出了一种新型的制备方法——纤维素辅助燃烧合成技术,Yuan等<sup>[18]</sup>采用该方法制得了钛酸锂,产物在 40C 的充放电条件下,初始比容量为 80 mAh/g 且十分稳定,第 50 次的循环比容量与第 2 次的基本相当.该合成技术煅烧温度低、所需原料便宜且产物具有优良的高倍率性能,因而,有一定的应用前景.此外,还有火焰喷射高温分解法、新型微生物反应器自燃法、水热法、熔盐浸渍法等.

上述各种新型方法为负极材料  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的制备提供了新思路且在实验室里取得了一定的效果.但它们大多存在工艺流程复杂、反应条件难以控制等问题,不利于实际生产,进入商业化阶段还有一定的距离.

## 3 负极材料 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的改性研究

以  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  作为电极材料的锂离子电池只有在较低倍率的放电条件下才能发挥其材料的性能优势,因而无法满足大型设备的动力要求,于是人们为了提高  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的导电性,改善其大电流充放电性能,寻求以下途径进行改性研究.

### 3.1 掺杂改性

从理论上讲,对  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  掺杂的位置可以为 Li, Ti, O 三种位置.通过电子或空穴的迁移进行导电,以提高其导电性,降低锂离子的扩散电阻和电极的极化.目前已进行掺杂的元素主要集中在元素周期表的凹形区域比如  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{V}^{5+}$  等.

Chen 等<sup>[20]</sup>以  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{TiO}_2$  和  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  原料按一定的比例混合并进行球磨,然后置于炉中 120℃ 下干燥,最后在含有 3%  $\text{H}_2$  的 He 气氛中,1000℃ 下热处理 5 h 得到  $\text{Li}_{4-x}\text{Mg}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  试样.研究结果表明, $\text{Li}_{4-x}\text{Mg}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  有较好的导电性,但比容量有所下降,17C 下  $\text{Li}_{4-x}\text{Mg}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的比容量为 63 mAh/g,为 C/2 下比容量(135 mAh/g)的一半.这可能是由于掺杂的  $\text{Mg}^{2+}$  进入晶格的部分四面体的 8a 位置,其会在锂嵌入的过程中制约锂离子的扩散,导致容量衰减和循环性能的下降,所以掺杂元素应控制在一定范围内( $<10\%$ ). Yi 等<sup>[21]</sup>按化学计量比将  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  和  $\text{V}_2\text{O}_5$  进行混合,采用固相合成法制得前驱体,然后球磨 8h 并在 850℃ 煅烧 24h 得到产物  $\text{Li}_4\text{V}_x\text{Ti}_{5-x}\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ).研究结果发现,在所有不同掺杂量的  $\text{Li}_4\text{V}_x\text{Ti}_{5-x}\text{O}_{12}$  样品中, $\text{Li}_4\text{V}_{0.1}\text{Ti}_{4.9}\text{O}_{12}$  的放电比容量最高且循环性能好. $\text{Li}_4\text{V}_{0.1}\text{Ti}_{4.9}\text{O}_{12}$  以其优异的电化学性能、简单的合成方法及低廉的成本有望实现其商业应用.

综合以上及其它掺杂实验的结果,发现掺杂某些元素确实能够改善  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的导电性和电化学性能,但是也有部分元素的效果并不明显,甚至反而会降低  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的放电容量和循环性能,因此掺杂元素的选取及其含量尤为重要.

### 3.2 表面包覆

尖晶石型  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  经过表面包覆处理后,能够减少电极与电解质之间发生副反应的接触面积,明显改善负极材料的循环性能,包覆的材料通常包括 Ag、Cu、C、TiN、碳纳米管以及有机化合物等<sup>[22]</sup>.

#### 3.2.1 Ag 包覆表面改性

作为添加剂的优良导体 Ag 能够大大地增加电子导电性,减少电极极化且显著改善高倍率性能及循环性能. Huang 等<sup>[23]</sup>采用固相合成的方法向原材料  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  中加入  $\text{AgNO}_3$  对  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  进行 Ag 包覆.在高倍率的充放电条件下,掺杂 Ag 的样品比未掺杂的其容量损失要小一些.在 4C 的条件下循环 10 次以后,掺杂 Ag 的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  比容量仍有 156.2 mAh/g,仅损失初始容量的 0.32%,而未掺杂 Ag 的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的容量衰减到 117.3 mAh/g,损失了初始容量的 11.8%. Huang 等<sup>[24]</sup>进一步研究了 Ag 的含量对  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Ag}$  电化学性能的影响,发现  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Ag}$  的电导率随着 Ag 含量的增加

而增加,但是增加到5%时  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Ag}$  达到最高放电比容量.此外,实验结果表明, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Ag}$  特别在高倍率条件下其可逆容量和循环稳定性得到明显地改善.经 XRD 分析,Ag 是作为一种单独相存在于  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  基体中形成导电网络.此外,也有人从成本的角度出发选择了比 Ag 便宜的 Cu 作为包覆材料,并且取得了同样比较理想的效果.

### 3.2.2 碳包覆表面改性

Yang<sup>[25]</sup>等使用碳黑作为反应前驱体,采用简单的固相反应合成了  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  复合材料.在 0.5C 倍率下,所获得的首次比容量为 174.5 mAh/g,经过 300 次循环充放电后它的容量值依然达到 143.9 mAh/g,平均每次循环的容量损失率仅为 0.058%.Chen 等<sup>[26]</sup>采用简单的方法合成了具有各种形貌的碳包覆纳米结构  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ,比如纳米棒等.在 1C 的倍率下进行充放电,材料表现出非常优异的循环性能,循环 1000 次以后比容量仍为初始容量的 95%,平均每次所损失的容量不超过 0.005%.

### 3.2.3 TiN 包覆表面改性

高宏权等<sup>[27]</sup>以尿素为氮源,采用高温氮化处理对  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  进行表面结构改性,合成了  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{TiN}$  复合材料.性能测试显示:氮化修饰后的样品显示出优异的倍率性能和循环性能.与未修饰的样品相比,氮化修饰样品在 3C 倍率首次放电比容量为 130.8 mAh/g,是未修饰样品比容量的 2.6 倍.在 0.1C 倍率下充放电 100 次后,仍然有 97% 的容量保持率.该实验表明在  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  表面包覆了一层 TiN 后,显著地提高了  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  在大电流密度下的电化学性能,高温氮化处理提高了  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的电子导电性.

### 3.2.4 有机物碳化后包覆

叶静雅等<sup>[28]</sup>以  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  为初始原料,然后分别以葡萄糖、聚丙烯、柠檬酸以及它们三者按一定的比例组成的混合物作为碳源通过烧结一步合成了亚微米级的复合电极材料  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ .研究发现碳并没有影响  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的尖晶石型结构,以葡萄糖作为碳源效果最好,表现出较高的放电比容量.可能的原因是碳在这种材料里面起到了一个电桥的作用,增强了主相粒子之间导电的能力,从而有利于大电流充放电.此外,也有人向  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  中掺杂聚苯并 (PAS),实验结果表明,材料的电化学性能得到明显地改善,但是掺杂的量要控制好,否则会降低其放电比容量.

## 4 结束语

目前球形  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的制备方法不多且制备方法复杂,很难使其进入实用化的进程.制备纳米粒径  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ,特别是超细晶粒  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  是解决其高倍率性能的一个主要方向.因此,在未来的一段时间内,集中精力对现有制备工艺优化(如固相合成)以及努力探索容易商业化的其他新型制备方法应成为锂离子电池电极材料研究的当务之急.尖晶石型  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  具有较好的电化学性能和安全性,这种材料能否在锂离子动力电池中得到真正应用,还需加快研究和开发与之相配套的正极材料和电解液等.

### 参考文献:

- [1] 高剑,姜长印,应皆荣,等.  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的合成及性能研究[J]. 电源技术,2005,30(5):362.
- [2] 郭炳焜,徐徽,王先友,等. 锂离子电池[M]. 第1版. 长沙:中南大学出版社,2002:145.
- [3] OHZUKU T, UEDA A, YAMAMOTO N, et al. Zero-strain interstition material of  $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$  for rechargeable lithium cells[J]. Electrochem Soc, 1995, 142(2):1431.
- [4] 王辰宇,华宁,康雪雅,等. 锂离子电池负极材料  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的研究进展[J]. 电子元件与材料,2007, 26(12):80.
- [5] 赵鹏,姚彩珍,陆晓挺,等. 尖晶石型  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  锂离子电池负极材料研究现状[J]. 应用化工,2010, 39(2): 254-257.
- [6] 高剑,姜长印,应皆荣,等. 锂离子电池负极材料球形  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的合成及性能研究[J]. 无机材料学报,2007, 22(1):176-181.
- [7] KUBIAK P, GARCIA A, WOMES M, et al. Phase transition in the spinel  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  induced by lithium insertion influence of the substitutions Ti/V, Ti/Mn, Ti/Fe[J]. Power Sources, 2003, 119-121:626-630.
- [8] PERAMUNAGE D, ABRAHAM K M. Preparation of micron-sized  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  and its electrochemistry in polyacrylonitrile electrolyte-based lithium cells[J]. Electrochem Soc, 1998, 145(8):2609-2615.
- [9] GUERFI A, SEVIGNY S, LAGACE M. Nano-particle  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  spinel as electrode for electrochemical generators[J]. Power Sources, 2003, 119-121:88-94.
- [10] HSIAO K C, LIAO S C, CHEN J M. Microstructure effect on the electrochemical properties of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  as

- an anode material for lithium-ionbattery[J]. *Electrochem Acta*, 2008,53(24):7242-7247.
- [11] 钟志强,岳敏. 改性钛酸锂负极材料的合成及性能[J]. *电源技术*, 2008,32:99-102.
- [12] NAKAHARA K, NAKAJIMA R, MATSUSHIMA T, et al. 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]. *Power Sources*, 2003, 117: 131-136.
- [13] 高剑,姜长印,应皆荣,等. 锂离子电池负极材料球形  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的合成及性能研究[J]. *无机材料学报*, 2007, 22(1):176-181.
- [14] HAO Y J, LAI Q Y, LU J Z, et al. Synthesis and characterization of spinel  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anode material by oxalic acid-assited sol-gel method[J]. *Power Sources*, 2006, 158:1358-1364.
- [15] YANG L H, DONG C, GUO J, et al. Hybrid microwave synthesis and characterization of the compounds in the Li-Ti-O system[J]. *Power Sources*, 2008,175:575-580.
- [16] YANG G, WANG G, HOU W, et al. Microwave solid-state synthesis of  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  as cathode material for lithium batteries[J]. *Phys Chem;B*, 2005, 109:11186-11196.
- [17] YIN S Y, SONG L, WANG X, Y, et al. Synthesis of spinel  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anode material by a modified rheological phase reaction[J]. *Electrochim Acta*, 2009, 54:5629-5633.
- [18] YUAN T, WANG K, CAI R, et al. Cellulose-assisted combustion synthesis of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  adopting anatase  $\text{TiO}_2$  solid as raw material with high electrochemical performance[J]. *Alloys Compd*, 2009,477:665-672.
- [19] ERNST F O, KAMMLER H K, ROESSLER A, et al. Electrochemically active flame-made nanosized spinels:  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  and  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  [J]. *Mater Chem Phys*, 2007, 101:372-378.
- [20] CHEN C H, VAUGHNEY J T, JANSEN A N, et al. Studies of Mg-substituted  $\text{Li}_{4-x}\text{Mg}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  spinel electrodes for lithium batteries[J]. *Electrochem Soc*, 2001, 148:A102-A104.
- [21] YI T F, SHU J, ZHU Y R, et al. High-performance  $\text{Li}_4\text{Ti}_5-x\text{V}_x\text{O}_{12}$  as an anode material for secondary lithium-ion battery [J]. *Electrochim Acta*, 2009, 54: 7464-7470.
- [22] YI T F, LI J, SHU J, et al. Recent development and application of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  as anode material of lithium battery [J]. *Phys Chem Solids*, 2010, doi:10.1016/j.jpics.2010-05-001.
- [23] HUANG S, WEN Z, ZHU X, et al. Preparation and electrochemical performance of Ag doped  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  [J]. *Electrochem Commun*, 2004, 6:1093-1097.
- [24] HUANG S, WEN Z, ZHANG J, et al.  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Ag}$  composite as electrode materials for lithium-ion battery [J]. *Solid State Ionics*, 2006, 177:851-855.
- [25] Yang L, Gao L.  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  composite electrode material synthesized involving conductive carbon precursor for Li-ion battery[J]. *Alloys Compd*, 2009,485:93-97.
- [26] CHENG L, YAN J, ZHU G N, et al. General synthesis of carbon-coated nanostructure  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  as a high rate electrode material for Li-ion intercalation [J]. *Mater Chem*, 2010, 20:595-602.
- [27] 高宏权,王新宇,张治安,等. 锂离子电池  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  负极材料的尿素掺杂氮化修饰[J]. *无机材料学报*, 2010, 25(9):983-988.
- [28] 叶静雅,赵新兵,余鸿明,等.  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  复合材料的一步固相合成及不同碳源的影响[J]. *功能材料*, 2007, 38(增刊):1423-1427.

## Research status and development of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as novel anode material for lithium-ion battery

XIAO Zhi-ping<sup>1,2</sup>, WANG Ying<sup>1</sup>, TANG Ren-heng<sup>1</sup>, XIAO Fang-ming<sup>1</sup>

(1. *Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510650, China*; 2. *School of Material Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China*)

**Abstract:** Crystal structure and characteristics of Li inserting were introduced, then the preparation methods for lithium titanate and the results of doping modification, as well as surface coating were summarized and reviewed in detail in this paper. Finally the future development directions of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  are presented.

**Key words:** lithium-ion battery; lithium titanate; anode material; research progress