

2013-04-28

Hydrothermal Synthesis of Pure $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and Its Electrochemical Performance

Wen-jun XIE

Yu-shi HE

Hong WANG

Xiao-zhen LIAO

Zi-feng MA

Institute of Electrochemical and Energy Technology, Department of Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China; zfma@sjtu.edu.cn

Recommended Citation

Wen-jun XIE, Yu-shi HE, Hong WANG, Xiao-zhen LIAO, Zi-feng MA. Hydrothermal Synthesis of Pure $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and Its Electrochemical Performance[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2013, 19(2): 135-140.

DOI: 10.61558/2993-074X.2104

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol19/iss2/2>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

纯相 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 水热合成及其电化学性能

谢文俊, 何雨石, 王 红, 廖小珍, 马紫峰*

(上海交通大学 化学工程系, 电化学与能源技术研究所, 上海 200240)

摘要: 以纳米级锐钛矿型二氧化钛(TiO_2)和氢氧化锂(LiOH)为原料, 利用水热法合成了尖晶石型 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料, 并研究了 LiOH 浓度、水热反应时间及热处理温度对 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品结构和电化学性能的影响, 分析了 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的形成过程. 采用 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)分析样品材料结构, 观察材料形貌. 结果表明, LiOH 浓度 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、水热反应时间 12 h 及煅烧温度 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 可得到纯相尖晶石型 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 该样品 1C 倍率放电比容量为 $146.3 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 40C 高倍率其放电比容量仍有 $101.3 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$.

关键词: 高功率; 水热法; $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; 负极材料; 锂离子电池

中图分类号: TM912.9

文献标识码: A

尖晶石型 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 具有“零应变”特性, 循环性能稳定、安全性好、热稳定性高, 是锂离子电池负极材料研究热点之一^[1]. 然而 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料电导率 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 时仅 $10^{-13} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ^[2], 极大地限制了其高倍率充放电性能. 目前 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 合成多用固相法, 适合大规模化生产, 但所制得材料颗粒尺寸大, 分布不均匀, 放电容量较低, 且倍率性能差^[3-5]. 溶胶-凝胶法制备的产物均匀性好, 粒径小, 电化学性能较佳, 但合成周期较长, 以钛醇盐为原料成本较高^[6-9]. 现在众多的研究者趋向于用水热法合成 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料. Yang 等^[10-13]以四异丙醇钛为钛源, 通过水热法制备了不同形貌的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 其电化学性能非常优异. Wang 等^[14]以钛酸丁酯和乙酸锂为原料, 三乙醇胺为结构导向剂, 通过水热法合成前驱物, 然后采用固相烧结制备 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 但原料仍为成本较高的钛醇盐. Shen 等^[15]以粒径约 10 nm 的锐钛矿型 TiO_2 和 LiOH 作原料, 通过水热反应得到了 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 多孔微球结构, 但其中仍含有 Li_2TiO_3 杂质.

本文以锐钛矿型 TiO_2 和 LiOH 为原料, 探索 LiOH 浓度、水热反应时间及煅烧温度对材料结构和性能的影响, 以期制得不含杂质的纯相尖晶石型 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

1 实 验

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

将 0.5 g 锐钛矿型 TiO_2 (AR, 美国 Alfa 公司) 和一定量 LiOH (AR) 置于锥形瓶中, 加入 75 mL

去离子水搅拌 1 h. 将共悬浮液转入水热反应釜中 $180 \text{ }^\circ\text{C}$ 下保温不同时间. 产物用去离子水洗净, 置于电热鼓风干燥箱 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘干, 不同温度下煅烧 2 h 即可.

1.2 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 表征

采用 X 射线粉末衍射仪(XRD, D/max-2200/PC, 日本理学株式会社)测定样品的晶体结构, 射线源 $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), 扫描速率 $6^\circ\cdot\text{min}^{-1}$. 使用场发射扫描电镜(SEM, JSM-7401F, 日本电子株式会社)和透射电镜(TEM, JEM-2010F 日本电子株式会社)观察样品的微观形貌.

1.3 电池组装及电化学性能测试

将样品、乙炔黑和黏结剂 PVDF(NMP 溶剂)按 75:15:10 (by mass) 充分调浆, 将料浆均匀地涂覆在铝箔上, 经烘干、碾压、裁剪等步骤制成研究电极. 以金属锂为对电极, $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6/\text{EC} + \text{DMC}$ (1:1, by volume) 为电解液, 在充满氩气的手套箱中组装成 R2016 型纽扣式电池. 采用 Land2000 电池测试系统(武汉金诺电子有限公司)进行电池充放电, 电压范围 $1.0 \sim 3.0 \text{ V}$, 电池 0.1C 倍率循环 2 周期进行活化, 再于不同倍率充放电测试.

2 结果与讨论

2.1 工艺条件优化

1) LiOH 浓度

图 1 为不同 LiOH 浓度下, 水热产物在热处理

前后的 XRD 谱图. 从图中可以看出, $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ LiOH 浓度时, 水热产物仍为锐钛矿型 TiO_2 , 在空气气氛 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 2 h 的样品为锐钛矿型 TiO_2 和金红石型 TiO_2 的混合物. 在该 LiOH 浓度下, 水热过程 TiO_2 原料无反应. 当 LiOH 浓度增加至 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 水热产物主要包括锐钛矿型 TiO_2 和 LiTiO_2 , 经煅烧处理产物只发现 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的衍射峰, 可得纯相的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品. 而 LiOH 浓度增至 $0.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时水热产物为 LiTiO_2 , 与 Zhang 等^[16] 的研究结果一致, 煅烧后样品由 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 和 Li_2TiO_3 组成, 与文献^[17] 报道 LiOH 过量的研究结果相同. 因此氢氧化锂浓度选取 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 为宜.

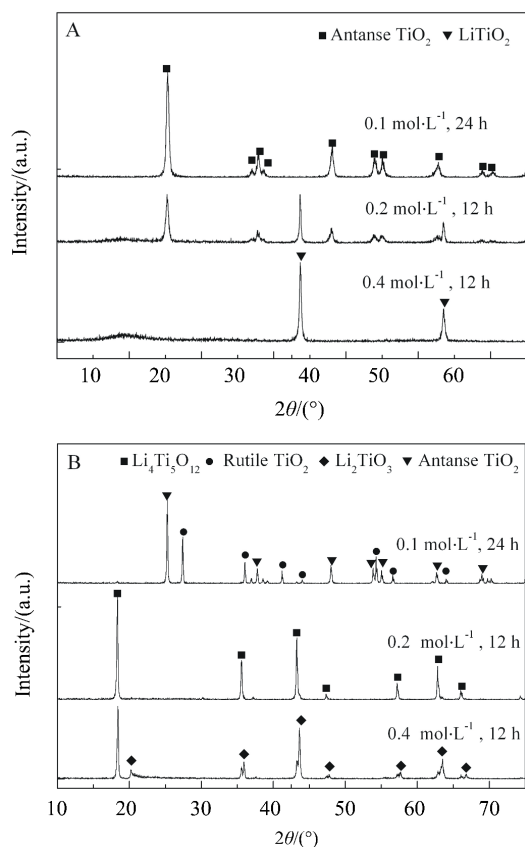


图 1 不同浓度 LiOH 制得样品的 XRD 谱图
A. 热处理前; B. 热处理后
Fig. 1 XRD patterns of the products prepared with different concentrations of LiOH before (A) and after (B) calcination

图 2 是不同 LiOH 浓度下水热样品的 TEM 照片. 从图中可以看出 LiOH 浓度为 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 水热后样品粒径在 20 nm 左右, 其分布均匀; LiOH 浓度为 $0.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 样品粒径于 $50 \sim 100 \text{ nm}$ 之间; 而当 LiOH 浓度为 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 水热样品明

显分为两种大小不同的颗粒, 晶面间距为 0.36 nm 和 0.21 nm , 分别对应锐钛矿型 TiO_2 的 (101) 晶面和 LiTiO_2 晶体的 (200) 晶面, 与 XRD 分析结果一致.

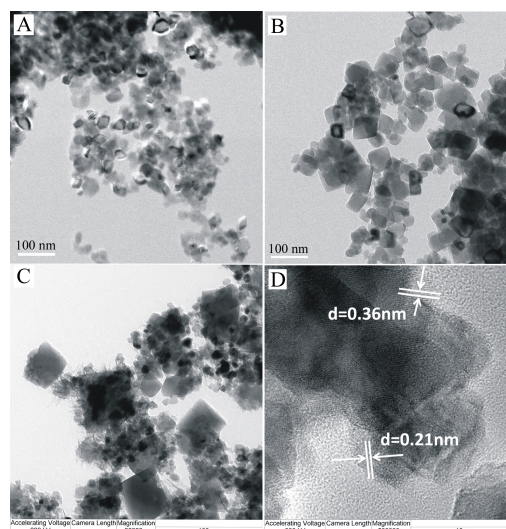


图 2 不同 LiOH 浓度水热样品的 TEM 照片
LiOH 浓度, 水热时间: A. $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 24 h; B. $0.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 12 h
Fig. 2 TEM images of as-prepared products
Concentration of LiOH, hydrothermal time: A. $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 24 h; B. $0.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 12 h; C, D. $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 12 h

2) 水热时间

图 3 给出 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ LiOH、不同水热时间水热样品煅烧前后的 XRD 谱图. 从图 3 中可以看出, 水热样品均由锐钛矿型 TiO_2 和 LiTiO_2 组成, 随着水热时间增加, LiTiO_2 相应于锐钛矿型 TiO_2 衍射峰增强, 说明样品中 LiTiO_2 含量增加. 将其样品在空气气氛中 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 2 h 后, 得到水热时间为 6 h 的样品含有 TiO_2 杂质, 24 h 水热时间时样品含有 Li_2TiO_3 杂质, 只有 12 h 水热时间时才可得纯相的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品. 由于 TiO_2 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 和 Li_2TiO_3 组分的锂元素含量是递增的, 随着水热时间增加, 水热样品中锂含量也增加. 因此, 为制得纯相 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 水热时间应选取 12 h.

3) 煅烧温度

图 4 为不同煅烧温度制得的样品的 XRD 图谱, 相应的 XRD 分析结果列于表 1. 可以看出, $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧即有 Li_2TiO_3 生成, 据分子式中锂含量可知, 仅有 LiTiO_2 和 TiO_2 并不能得到 Li_2TiO_3 , 所以水热

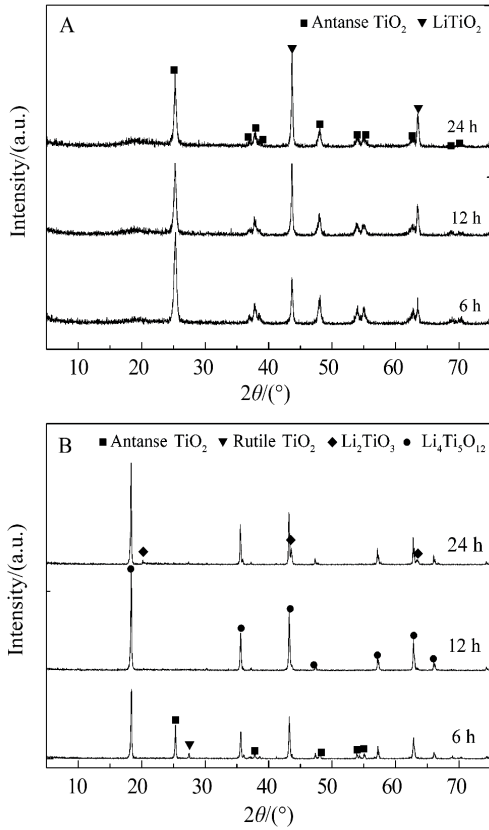


图 3 不同水热时间样品煅烧前(A)、后(B)的 XRD 谱图
Fig. 3 XRD patterns of the products prepared with different hydrothermal time before (A) and after (B) calcination

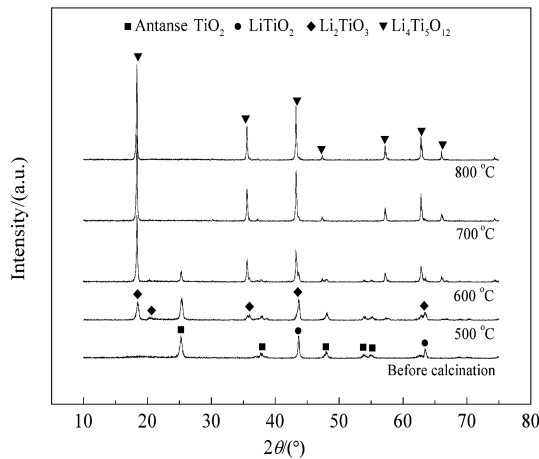


图 4 不同温度煅烧 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品 XRD 谱图
Fig. 4 XRD patterns of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ prepared by different heat treatment temperatures

产物可能还有某些含锂化合物,但由于其含量较少或视为无定型,故 XRD 谱图没有相应的衍射峰;

600 °C煅烧, LiTiO_2 的衍射峰消失, LiTiO_2 已完全反应,这时已生成尖晶石型的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; 700 °C煅烧, TiO_2 和 Li_2TiO_3 的衍射峰均已消失,材料只含尖晶石型 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; 当煅烧温度增加至 800 °C,材料结构并无变化. 因此,煅烧温度可选取 700 °C 或 800 °C.

图 5 为不同温度煅烧样品的 SEM 照片. 可以看出,煅烧温度升高,其粒径增加,800 °C煅烧其颗粒已明显团聚.

表 1 不同煅烧温度的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品 XRD 分析结果
Tab. 1 The XRD data of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ prepared by different heat treatment temperatures

$T/^\circ\text{C}$	LiTiO_2	TiO_2	Li_2TiO_3	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$
Without calcination	Δ	Δ	×	×
500	Δ	Δ	Δ	×
600	×	Δ	Δ	Δ
700	×	×	×	Δ
800	×	×	×	Δ

Δ: Present in the sample; ×: Absent in the sample

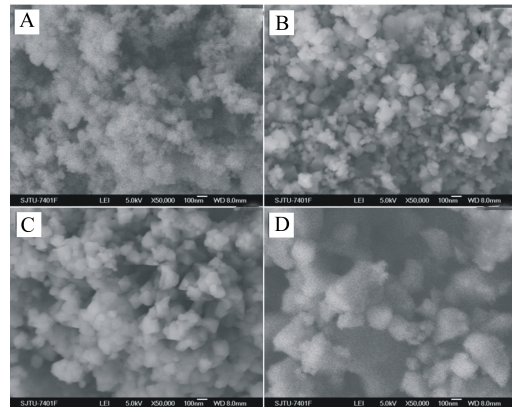


图 5 不同温度煅烧 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品的 SEM 照片
A. 500 °C; B. 600 °C; C. 700 °C; D. 800 °C

Fig. 5 SEM images of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ prepared by different heat treatment temperatures

A. 500 °C; B. 600 °C; C. 700 °C; D. 800 °C

2.2 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 形成过程

水热法制备 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 主要包括两个过程,先是锐钛矿型 TiO_2 和 LiOH 在水热反应时生成 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 前驱体,而后前驱体经高温煅烧形成尖晶石型 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$,如图 6 所示.

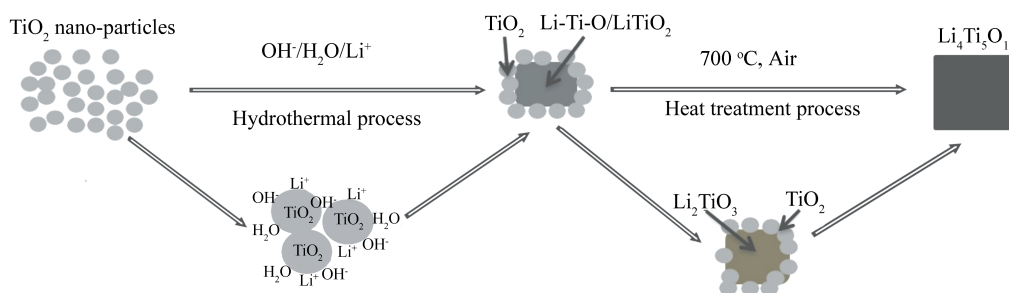


图 6 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 形成过程示意图

Fig. 6 Schematic representation of the formation process of pure $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

1) 从水热产物的 XRD 谱图和 HRTEM 照片中可以看出, 水热产物含有锐钛矿型 TiO_2 和 LiTiO_2 , 可推测水热过程, 部分 TiO_2 与氢氧化锂溶液反应生成了 LiTiO_2 , 另外部分 TiO_2 未反应仍以锐钛矿晶型存在, 据最终产物纯相 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 从锂和钛的原子个数比可考虑水热产物还存在少量无定型的 Li-Ti-O 化合物。

2) 从图 4 的 XRD 谱图可以推测, 500 °C 煅烧时已有部分的 LiTiO_2 、Li-Ti-O 化合物和 TiO_2 生成 Li_2TiO_3 ; 600 °C 煅烧时所有的 LiTiO_2 已经完全反应, 而 TiO_2 和生成的 Li_2TiO_3 反应生成了 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; 700 °C 煅烧时剩余的 TiO_2 和生成的 Li_2TiO_3 即可完全反应生成 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 产物只有纯相尖晶石型 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; 800 °C 煅烧时产物晶型已不再变化, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 颗粒发生团聚。

2.3 电化学性能

图 7 示出不同温度煅烧 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电极在 0.1 C 倍率化成 2 循环周期后依次分别在 0.5C、1C、2C、4C、6C、10C、15C、20C、25C、30C 和 40C 每倍率充放电 10 循环周期的循环寿命曲线。从图 7 中可以看出在低倍率时, 随着煅烧温度的增加电极放电容量明显递增, 600 °C、700 °C 和 800 °C 煅烧其 0.5C 倍率的放电容量分别为 141.9、152.7 和 174.1 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。倍率增加, 800 °C 煅烧电极放电容量明显下降, 6C 倍率充放电, 其放电容量降至 108.2 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。600 °C 或 700 °C 煅烧的样品, 其放电容量仍分别为 109.4 和 132.4 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。40C 高倍率充放电, 600 °C、700 °C 和 800 °C 煅烧电极放电容量分别为 85.3、101.3 和 52.6 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 分别为 0.5C 倍率电极放电比容量的 60.1%、66.3% 和 36.9%。800 °C 煅烧样品易团聚, 颗粒明显增大, 即锂离子的扩散路径增长, 其倍率性能下降, 600 °C 煅烧样品含有较大量的 TiO_2 和 Li_2TiO_3 杂质, 影响了电极的倍率

性能。700 °C 煅烧得到的样品倍率性能最好, 经不同倍率充放电 110 循环周期后, 当充放电倍率又调回至 0.5C 时, 该电极放电比容量基本没有衰减, 电化学循环寿命稳定。

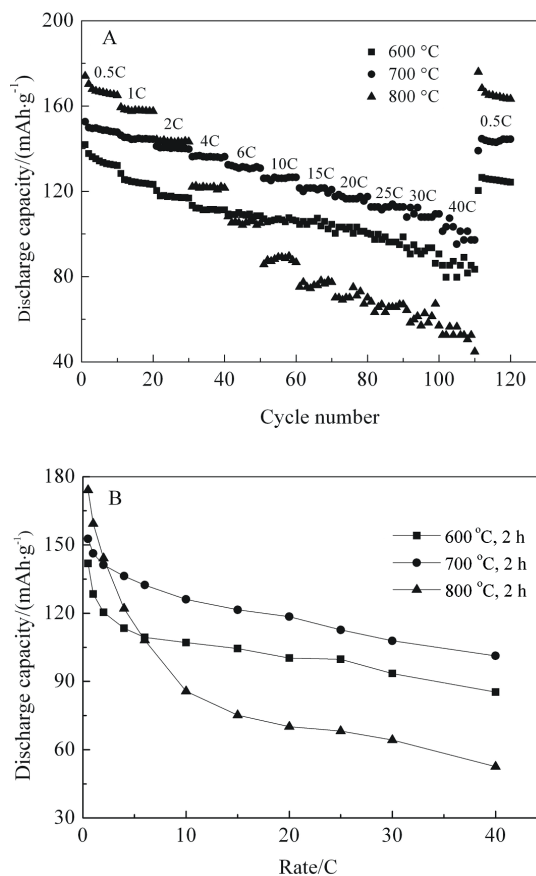


图 7 不同温度煅烧 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电极的倍率循环寿命曲线
Fig. 7 The rate performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ prepared by different heat treatment temperatures

3 结 论

用水热法以 LiOH 和锐钛矿型 TiO_2 为原料,

可制得纯相尖晶石型 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料. 优化后 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料制备条件为氢氧化锂浓度 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 水热时间 12 h, 煅烧温度 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 或 $800 \text{ }^\circ\text{C}$. $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧时电极 1C 倍率放电容量为 $146.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 40C 高倍率放电容量仍达 $101.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. 水热法制备 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料的形成过程可分水热处理和高温煅烧两个过程, 在水热处理时, 部分 TiO_2 生成 LiTiO_2 和 Li-Ti-O 化合物, 其余部分仍未参与反应; 高温煅烧时, LiTiO_2 、 Li-Ti-O 化合物先与 TiO_2 反应生成 Li_2TiO_3 , 然后 TiO_2 再与生成的 Li_2TiO_3 反应才得到 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

参考文献(References):

- [1] Yi T F, Jiang L J, Shu J, et al. Recent development and application of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as anode material of lithium ion battery[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2010, 71(9): 1236-1242.
- [2] Yang J W(杨建文), Zhao J(赵江), Chen Y Z(陈永珍), et al. Progress on LiTi_2O_4 as anode material for lithium-ion batteries[J]. *Chemistry(化学通报)*, 2008, 12: 918-922.
- [3] Zaghbi K, Simoneau M, Armand M, et al. Electrochemical study of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as negative electrode for Li-ion polymer rechargeable batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 1999, 81-82: 300-305.
- [4] Gao L(高玲), Qiu W H(仇卫华), Zhao H L(赵海雷). Lithiated titanium complex oxide as negative electrode[J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing(北京科技大学学报)*, 2005, 27(1): 82-85.
- [5] Yang S B(杨绍斌), Jiang N(蒋娜). Influence of reaction atmosphere on electrochemical performances of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ composites[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry(应用化学)*, 2009, 26(7): 835-839.
- [6] Venkateswarlu M, Chen C H, Do J S, et al. 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(1/2): 204-208.
- [7] Hao Y J, Lai Q Y, Liu D Q, et al. Synthesis by citric acid sol-gel method and electrochemical properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material for lithium-ion battery[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2005, 94(2/3): 382-387.
- [8] Hao Y J, Lai Q Y, Lu J Z, et al. Influence of various complex agents on electrochemical property of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, 439(1/2): 330-336.
- [9] Jiang C H, Ichihara M, Honma I, et al. Effect of particle dispersion on high rate performance of nano-sized $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode [J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(23): 6470-6475.
- [10] Wang Y F(王怡菲), Tang Y F(唐宇峰), Qiu Z(仇征), et al. Preparation and electrochemical behavior of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanosheets as anode material for lithium ion battery [J]. *Journal of Electrochemistry(电化学)*, 2010, 16(1): 46-50.
- [11] Tang Y F, Yang L, Qiu Z, et al. Preparation and electrochemical lithium storage of flower-like spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ consisting of nanosheets[J]. *Electrochemistry Communications*, 2008, 10(10): 1513-1516.
- [12] Tang Y F, Yang L, Fang S H, et al. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ hollow microspheres assembled by nanosheets as anode material for high-rate lithium ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(26): 6244-6249.
- [13] Chen J Z, Yang L, Fang S H, et al. Synthesis of sawtooth-like $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanosheets as anode materials for Li-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(22): 6596 - 6600.
- [14] Wang Y S(王雁生), Wang X Y(王先友), An H F(安红芳), et al. Preparation and electrochemical properties of spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ by hydrothermal method[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报)*, 2010, 20(12): 2366-2371.
- [15] Shen L, Yuan C Z, Luo H J, et al. Facile synthesis of hierarchically porous $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ microspheres for high rate lithium ion batteries [J]. *Journal of Material Chemistry*, 2010, 20(33): 6998-7004.
- [16] Zhang D R, Liu H L, Jin R H, et al. Synthesis and characterization of nanocrystalline LiTiO_2 using a one-step hydrothermal method[J]. *Journal of Industry and Engineering and Engineering Chemistry*, 2007, 13(1): 92-96.
- [17] Liu W(刘微), Tan W(谭伟), Bai Y(白阳), et al. Hydrothermal synthesis and properties of lithium titanate microspheres as anode materials for lithium-ion batteries [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐学报)*, 2011, 39(10): 1622-1628.

Hydrothermal Synthesis of Pure $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and Its Electrochemical Performance

XIE Wen-jun, HE Yu-shi, WANG Hong, LIAO Xiao-zhen, MA Zi-feng*

(Institute of Electrochemical and Energy Technology, Department of Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: Spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ was prepared by hydrothermal method using commercial anatase (TiO_2) and lithium hydroxide (LiOH) as raw materials. The effects of LiOH concentration, hydrothermal reaction time and calcination temperature on the structure and electrochemical performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ were investigated. The formation process of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ was also proposed. The microstructure and morphology were characterized by XRD, SEM, TEM techniques, and the electrochemical performance was analyzed by galvanostatic charge-discharge test. The results show that the pure phase spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ can be obtained when the LiOH concentration is $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, the hydrothermal time is 12 h, and the calcination temperature is $700 \text{ }^\circ\text{C}$. The $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ annealed at $700 \text{ }^\circ\text{C}$ has excellent electrochemical performance. The discharge specific capacity reached $146.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at the current density of 1C, and exhibited superior high-rate performance of $101.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at 40C.

Key words: high power; hydrothermal method; $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; anode material; lithium-ion battery