

钛酸锂的碳包覆、紫外辐照改性及电化学性能研究

李云凤¹, 武传宝^{1,2}, 王允威³, 冉思宇¹, 郑宇茜¹

(1. 攀枝花学院钒钛学院, 四川 攀枝花 617000; 2. 钒钛资源综合利用四川省重点实验室, 四川 攀枝花 617000;
3. 攀枝花学院生物与化学工程学院, 四川 攀枝花 617000)

摘 要: 钛酸锂(LTO)因其结构的“零应变”特性, 成为重要的锂离子电池负极材料。然而, 钛酸锂较低的电导率限制了其高倍率性能。提出一种光辅助的溶胶-凝胶法, 制备了 LTO/C 负极材料, 研究了不同碳源比例和光辐照对 LTO/C 显微结构和电化学性能的影响。与蔗糖为碳源包覆结果相比, 葡萄糖为碳源时由于 LTO 表面包覆的碳石墨化程度更高, 其倍率性能更优。在紫外辐照条件下, 由于 LTO/C 粒径的减小, 使得紫外辐照后的 LTO/C 在不同倍率下的放电比容量均高于无紫外辐照的 LTO/C 放电比容量。在 10 C 放电倍率下, 20% 葡萄糖为碳源辅以紫外照射工艺制备的 LTO/C 样品放电比容量达到 101.5 mAh/g。

关键词: 钛酸锂; 负极材料; 紫外辐照; 碳包覆

中图分类号: TF823, TM912

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2024)03-0071-08

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2024.03.010

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听
语
音
与
作
者
互
动
聊
科
研

Carbon coating, UV irradiation modification of lithium titanate and their electrochemical properties

Li Yunfeng¹, Wu Chuanbao^{1,2}, Wang Yunwei³, Ran Siyu¹, Zheng Yuqian¹

(1. School of Vanadium and Titanium, Panzhihua University, Panzhihua 617000, Sichuan, China; 2. Vanadium and Titanium Resource Comprehensive Utilization Key Laboratory of Sichuan Province, Panzhihua 617000, Sichuan, China;
3. School of Biological and Chemical Engineering, Panzhihua University, Panzhihua 617000, Sichuan, China)

Abstract: Lithium titanate ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, abbreviated as LTO) has become an important anode material for lithium-ion batteries due to its structural "zero-strain" property. However, the low electronic conductivity of lithium titanate limits its high-rate performance. In this paper, a light-assisted sol-gel method was proposed to prepare LTO/C anode materials, the effects of different carbon source ratios and light irradiation on the microstructure and electrochemical properties of LTO/C were investigated. Compared with the results of sucrose as the carbon source, the rate performance of the LTO/C with glucose as the carbon source is better due to the higher degree of graphitized carbon coated on the surface of LTO. Under the UV irradiation condition, the reduction of LTO/C particle size makes the discharge specific capacity of UV-irradiated LTO/C higher than that of LTO/C without UV irradiation at different rates. The discharge specific capacity of the LTO/C sample prepared with 20% glucose as carbon source assisted with UV irradiation process reaches $101.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at 10 C.

Key words: lithium titanate, anode material, UV irradiation, carbon coating

收稿日期: 2024-02-05

基金项目: 四川省自然科学基金(2022NSFSC0255); 攀枝花市指导性科技计划项目(编号: 2021ZD-G-7); 钒钛资源综合利用四川省重点实验室项目(2021FTSZ17)。

作者简介: 武传宝, 1986 年出生, 男, 黑龙江宝清人, 博士, 长期从事钒钛类新能源材料的研究工作, E-mail: wuchuanbao015@163.com。

0 引言

由于环境污染、能源匮乏等问题日益严重, 研究开发安全、高效、绿色环保、可再生的新型能源已势在必行。顺应时代的发展趋势, 锂离子电池(LIBs)在绿色能源的研究中脱颖而出, 因其无污染、充电快、寿命长、能量高等特点, LIBs已逐渐成为新能源汽车主要的动力来源^[1-2]。

锂离子电池发展至今, 已研究出多种负极材料, 其中石墨材料具有储量丰富、价格低廉、充放电平台安全平稳等优点, 一直沿用至今, 但随着工业和产业化的升级转型, 石墨的倍率性能和循环性能等已经无法满足市场的需求^[3]。而钛酸锂($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 简称为LTO)作为最具潜力的负极材料之一, 备受国内外关注, 被认为是最有潜力应用在动力电池上的材料。其独特的“零应变”结构, 避免了因长期充放电而体积变大的问题, 同时LTO的高工作电位(1.55 V), 有效缓解了固体电解质膜(SEI)的形成, 且避免了锂枝晶造成的短路现象, 提高了安全性能。但是钛酸锂的电子电导率较低($10^{-8} \sim 10^{-13} \text{ S/cm}$), 存在明显的极化现象, 且锂离子扩散系数低($10^{-9} \sim 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$)^[4], 严重影响了LTO的倍率和循环性能, 限制了其市场发展。

为了提高LTO的性能, 人们研究了几种策略, 包括纳米化、形貌优化、表面包覆、掺杂和合成复合材料等, 并取得了显著的进展。其中, 表面包覆可以改善LTO粒子之间的导电性, 减小电极电阻, 同时还可以抑制电极材料与电解液的反应, 有利于LTO倍率性能的提升^[5]。碳是常见的表面包覆物质, 碳包覆后可在LTO颗粒表面形成导电层, 能够有效提高材料导电性和抑制颗粒团聚。而且, 碳有很好的孔状结构和网状结构, 有利于锂离子的传导, 能够提高整体电化学性能^[6]。

除了表面包覆外, 纳米化也是提高LTO电化学性能的重要手段。纳米化主要是将LTO颗粒的尺寸减小至纳米级或亚微米级, 从而缩短 Li^+ 的传输路径并增加比表面积, 提高 Li^+ 的扩散速率, 进而改善LTO的倍率性能^[7]。众所周知, 纳米化常用的方法有静电纺丝法^[8]、溶胶-凝胶法^[9]、微波合成法^[10]、水热/溶剂热法^[11]等。近年来, 在传统溶胶-凝胶法基础上, 增加紫外光辐照工艺可使材料颗粒进一步细化, 已在 InGaZnO ^[12]、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ^[13]、 TiO_2 ^[14]和 LiCoO_2 ^[15]等材料中得到证实。在前期研究中发现, 光辅助的溶胶-凝胶法可以快速分解LTO前驱体粉末中有机物, 产生均匀的金属-氧网络结构, 煅烧后得到明显细化的LTO粉体, 从而提高了倍率和循环性能^[16]。

笔者将光辅助的溶胶-凝胶法与碳包覆手段相结合, 制备了LTO/C负极材料, 研究了不同碳源比例和光辐照对其显微结构和电化学性能的影响, 为LTO负极材料的改性研究提供参考。

1 试验

1.1 LTO/C的制备

以钛酸四丁酯为钛源, 乙酸锂二水合物为锂源, 无水乙醇为溶剂, 乙酰丙酮为螯合剂, 葡萄糖或蔗糖为碳源, 采用光辅助的溶胶-凝胶法制备LTO粉体。具体过程如下: 用陶瓷坩埚称取0.25 mol乙酰丙酮, 溶于无水乙醇中, 搅拌均匀后加入0.025 mol钛酸四丁酯, 再称量0.31 mol(过量1%)的乙酸锂二水合物加入陶瓷坩埚中。通过改变无水乙醇的用量将溶液浓度调为 0.83 g/cm^3 , 搅拌均匀后再加入不同质量比例的碳源(葡萄糖/蔗糖)搅拌2~3 h, 形成LTO溶胶。碳源比例是指葡萄糖/蔗糖质量与钛酸四丁酯和乙酸锂二水合物质量之和的比值。LTO溶胶经过70℃的恒温磁力搅拌4~6 h, 形成凝胶, 于鼓风干燥箱中干燥24 h后经研磨得到LTO/C前驱体粉末。取适量前驱体粉末在400℃下进行紫外照射4 h(主波长365 nm), 再在氮气气氛中800℃煅烧2 h, 获得LTO/C粉末。为了研究紫外辐照对LTO结构和性能的影响, 设置了一个对照组, 即前驱体在400℃保温4 h期间无紫外辐照。为了便于描述, 将葡萄糖为碳源制备得到的LTO/C记为LTO-P, 蔗糖为碳源制备得到的LTO/C记为LTO-Z, 制备过程中有紫外光照射的样品分别记为UV-LTO-P和UV-LTO-Z。

1.2 组装纽扣电池和测试性能

以LTO/C粉体为活性材料, 乙炔黑(ACET)为导电剂, 聚偏氟乙烯(PVDF)为粘结剂, N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)为溶剂, 按计量比(LTO: ACET: PVDF=8:1:1)称取各物质混合于NMP中, 搅拌至呈黑色匀浆, 取适量浆料于厚度为 $12 \pm 1 \mu\text{m}$ 的涂碳铜箔上, 使用100 μm 厚度的涂膜器进行拉浆, 将拉浆后的涂碳铜箔置于80℃真空干燥箱中干燥12 h, 然后用直径为14 mm的冲孔机切成圆片, 得到电极片。以此为正极, 在充满氩气环境的手套箱中, 按照正极壳、电极片、电解液、隔膜、电解液、锂片、垫片、弹簧片、负极壳的顺序组装纽扣电池。采用NEWARE CT-4 008 T电池测试系统, 在1.0~2.5 V的电压范围内, 用不同的倍率进行充放电循环, 测试电池的倍率性能, 再在5 C倍率下循环50次, 测试电池的循环稳定性。

1.3 LTO 的表征

将制得的 LTO/C 粉末采用德国 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪 (XRD) 检测物相, 扫描范围为 $10^{\circ} \sim 80^{\circ}$, 步长为 0.01° ; 采用德国蔡司 (ZEISS) 公司的 SIGMA 500 型扫描电子显微镜 (SEM) 进行形貌观察; 使用英国 Renishaw 公司的 InVia 拉曼光谱仪检测碳包覆情况, 激光激发波长为 532 nm。

2 结果与讨论

2.1 不同碳源比例对 LTO 包覆效果的影响

以不同比例的葡萄糖/蔗糖 ($0 \sim 20\%$) 为碳源制备得到 LTO/C 粉体, 其 XRD 结果如图 1、2 所示。可以看出, 不同比例 ($0 \sim 20\%$) 的葡萄糖或蔗糖包覆后的 LTO 衍射峰, 与 LTO 标准卡片 (JCPDS 卡片号 49-0207) 完全一致, 且不存在杂相, 表明在不同比例葡萄糖或蔗糖包覆后, 均没有改变 LTO 的尖晶石结构。另外, 图 1(a)、图 2(a) 的 XRD 图都没有检测出碳的特征峰, 可能是样品中碳含量较少或以碳的无定形结构存在。

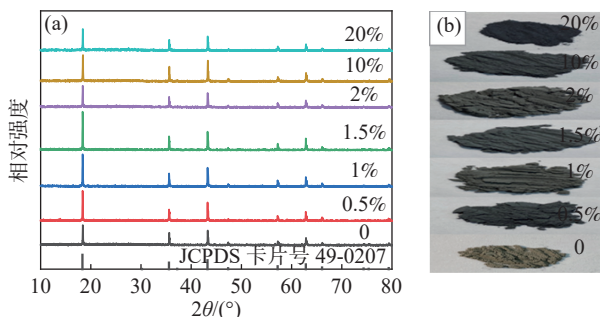


图 1 以不同比例葡萄糖为碳源制得 LTO/C 的 (a)XRD 谱和 (b) 粉体颜色变化

Fig. 1 (a) XRD and (b) color change of LTO/C prepared with different-proportions glucose as carbon source

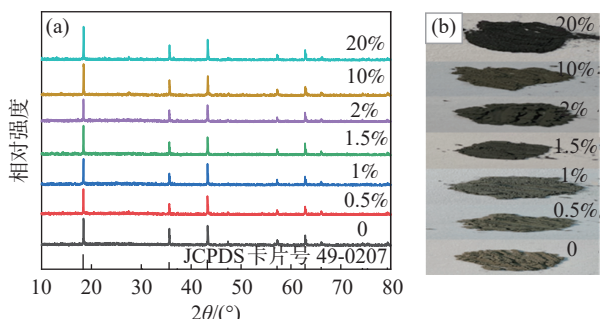


图 2 以不同比例蔗糖为碳源制得 LTO/C 的 (a)XRD 谱和 (b) 粉体颜色变化

Fig. 2 (a) XRD and (b) color change of LTO/C prepared with different-proportions of sucrose as carbon source

通常, LTO/C 中碳包覆含量随加入碳源比例的增加而增加, 对应的颜色从无包覆的黄色逐渐转变

成黑色。通过对比不同碳源比例的 LTO 粉体颜色发现(见图 1(b)、图 2(b)), 不管是葡萄糖还是蔗糖作为碳源, 粉体颜色都是 20% 比例包覆的 LTO 最深, 呈黑色, 但葡萄糖包覆的粉体颜色略深一些, 很可能葡萄糖为碳源包覆的碳含量更多。笔者主要针对 20% 比例葡萄糖/蔗糖包覆进一步研究。

2.2 紫外辐照对碳包覆 LTO 的显微结构和电化学性能的影响

2.2.1 X 射线衍射(XRD)

图 3 是紫外辐照后 20% 葡萄糖/蔗糖为碳源制得 LTO/C 的 XRD 结果和粉体颜色变化。可以看出, 无论是葡萄糖还是蔗糖为碳源, 碳包覆后的 LTO 衍射峰均与 LTO 标准卡片 (JCPDS 卡片号 49-0207) 一致, 说明紫外照射后, 同样没有改变 LTO 的尖晶石结构。但与图 1、2 的粉体颜色变化图对比发现, 经过紫外照射后粉体颜色没有明显的变化, 表明紫外照射不会影响碳包覆的效果, 而且仍然是葡萄糖包覆后 LTO 粉体颜色相对更黑。

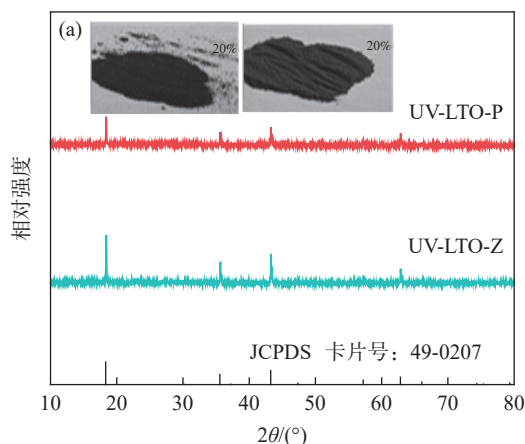


图 3 紫外辐照条件下 20% 葡萄糖/蔗糖为碳源制得 LTO/C 的 (a)XRD 谱和 (b) 粉体颜色变化

Fig. 3 (a) XRD and (b) color change of LTO/C prepared with 20% glucose/sucrose as carbon source under ultraviolet irradiation

2.2.2 扫描电子显微镜(SEM)

图 4 为有无紫外辐照的 20% 葡萄糖为碳源制得 LTO/C 的 SEM 形貌和粒径分布, 其中图 4(c)、(d) 对应图 4(a)、(b) 视野范围内的粒径统计。从图 4 可以看出, LTO-P 和 UV-LTO-P 的颗粒形态相近, 棱角分明, 表明包覆后的 LTO 呈现出较好的晶化状态。LTO-P 的晶粒尺寸为 $403.5 \text{ nm} \pm 83.7 \text{ nm}$, UV-LTO-P 的晶粒尺寸为 $343.5 \text{ nm} \pm 65.9 \text{ nm}$, UV 辐照后的晶粒尺寸更小, 并且颗粒尺寸分布区间更窄, 即粒径尺寸相对更均匀。

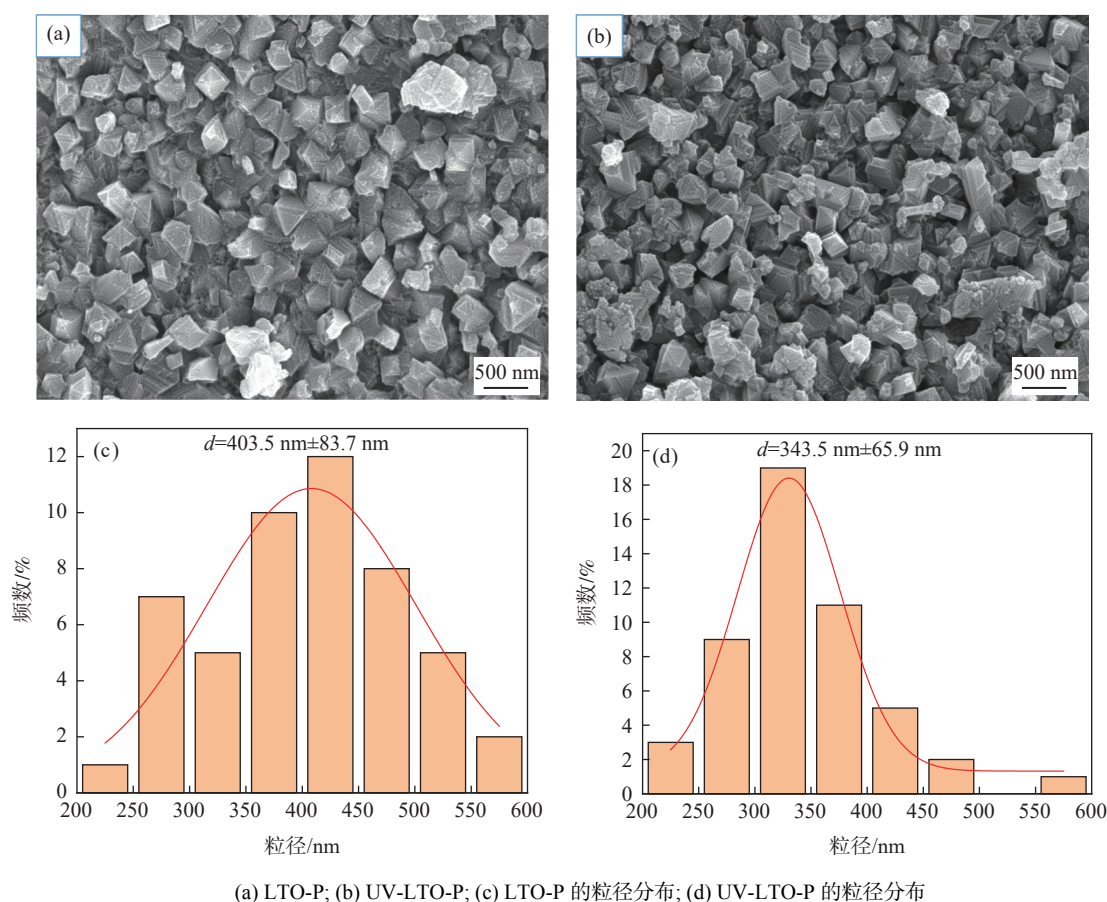


图 4 有无紫外辐照条件下 20% 葡萄糖为碳源制得 LTO/C 的 SEM 形貌和粒径分布

Fig. 4 SEM and histogram of particle size distribution of LTO/C prepared with 20% glucose as carbon source with or without ultraviolet irradiation

图 5 为有无紫外辐照的 20% 蔗糖为碳源制得 LTO/C 的 SEM 图和粒径分布直方图, 其中图 5(c) 和 (d) 分别对应图 5(a)、(b) 视野范围内的粒径统计分布。蔗糖为碳源包覆结果与葡萄糖为碳源结果类似, 从图 5 粒径分布直方图中可见, LTO-Z 的晶粒尺寸为 $451.0 \text{ nm} \pm 96.7 \text{ nm}$, UV-LTO-P 的晶粒尺寸为 $374.9 \text{ nm} \pm 76.2 \text{ nm}$, 表明 UV 辐照后的晶粒尺寸更小, 并且颗粒尺寸分布区间更窄, 即粒径尺寸相对更均匀。

在紫外辐照情况下, 与蔗糖为碳源包覆结果比较, 葡萄糖为碳源包覆后的 LTO 粒径尺寸相对更小, 而且粒径分布也更均匀。因此, 从图 4、5 的结果可知, 紫外辐照可以减小 LTO 的粒径, 且粒径更加均匀。与蔗糖包覆结果相比, 葡萄糖包覆情况下紫外辐照改进程度更大。LTO 粒径变小可缩短 Li^+ 的扩散路径, 有利于提高倍率性能, 以及快速充放电能力^[16]。

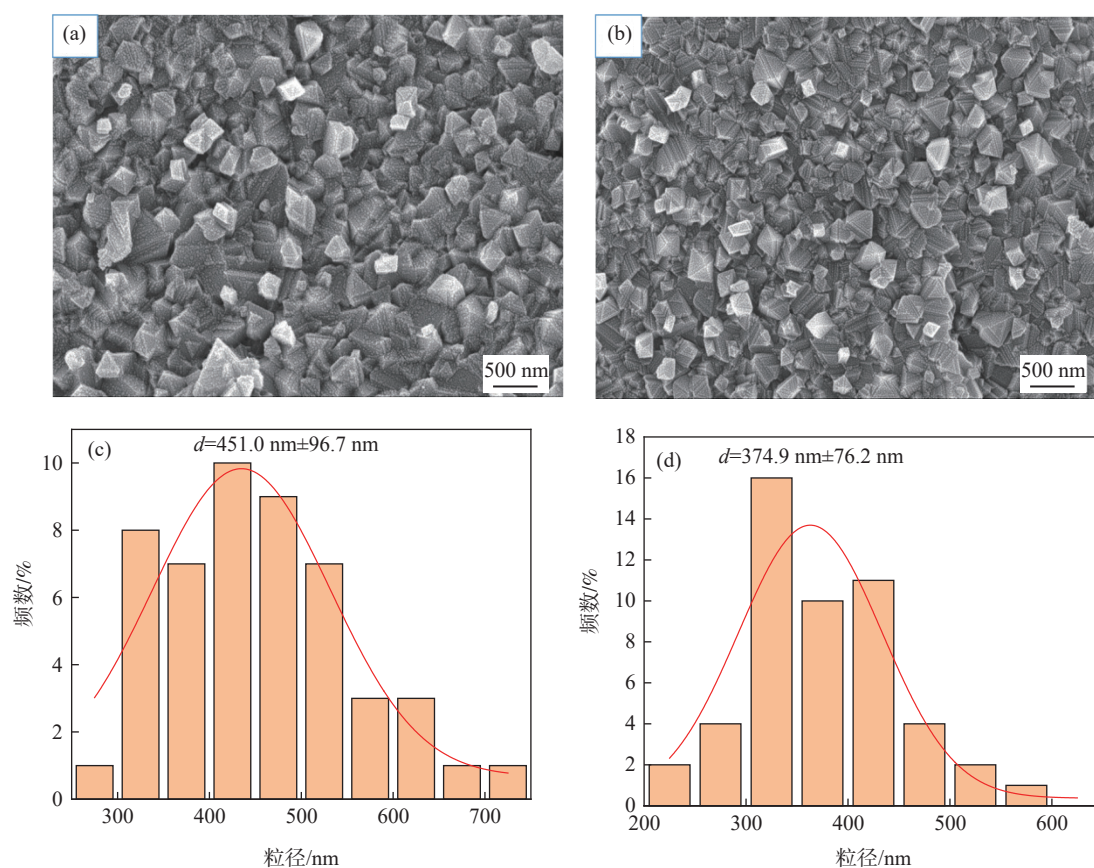
2.2.3 拉曼光谱 (Raman)

拉曼光谱能够得到物质的振动和转动能级状况,

反映材料表层数十纳米深度结构, 在研究材料表层结构时十分有效^[17], 在此可用于鉴别 LTO 及其碳包覆情况。

图 6 为有无紫外辐照的 LTO/C 拉曼光谱。可以看出, 以葡萄糖/蔗糖为碳源制备的 LTO/C 在 1350 cm^{-1} 和 1600 cm^{-1} 附近均出现了两个明显的峰, 分别对应碳的 D 峰和 G 峰, 证明了碳的存在。

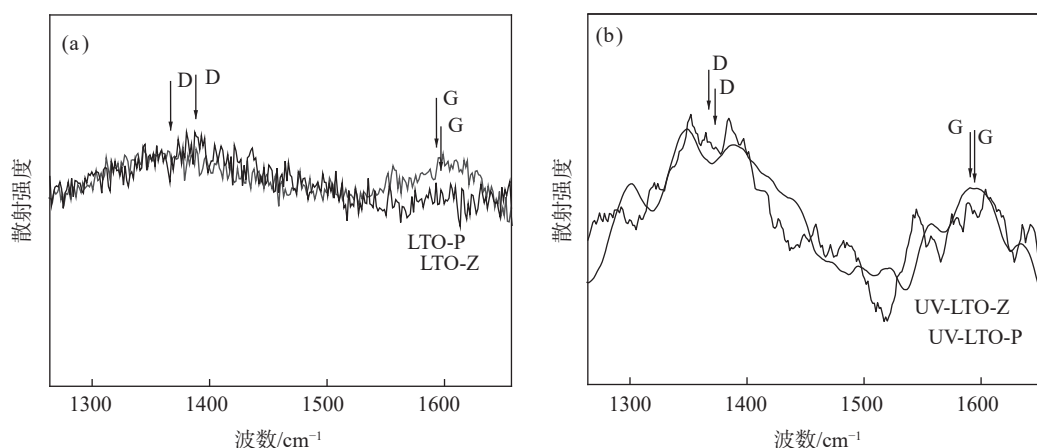
拉曼光谱中 D 峰的峰强与 G 峰的峰强的比值 (I_D/I_G) 反映了碳的石墨化程度, 比值越小则碳层的石墨化程度越高^[18]。根据拟合峰的强度计算, LTO-P、UV-LTO-P、LTO-Z、UV-LTO-Z 的 I_D/I_G 值分别为 1.87、1.79、1.94、1.84。表明无论有无 UV 辐照, 都是以葡萄糖为碳源包覆 LTO 的 I_D/I_G 值较小, 则碳的石墨化程度和有序度都更高, 有利于在 LTO 表面形成良好的导电网络, 提高 LTO 的电子电导率, 进而提高 LTO 的电化学性能^[17-20]。另外, 经过 UV 辐照后的 I_D/I_G 都变小了, 说明 UV 辐照能够提高碳材料的石墨化程度, 更有利于改善 LTO 的表面导电性。



(a) LTO-Z; (b) UV-LTO-Z; (c) LTO-Z 的粒径分布; (d) UV-LTO-Z 的粒径分布

图 5 有无紫外辐照条件下 20% 蔗糖为碳源制得 LTO/C 的 SEM 形貌和粒径分布

Fig. 5 SEM and histogram of particle size distribution of LTO/C prepared with 20% sucrose as carbon source with or without ultraviolet irradiation



(a) LTO-P; (b) UV-LTO-P; (c) LTO-Z; (d) UV-LTO-Z

图 6 有无紫外辐照条件下 20% 葡萄糖/蔗糖为碳源制得 LTO/C 的拉曼光谱

Fig. 6 Raman spectra of LTO/C prepared with 20% glucose/sucrose as carbon source with or without ultraviolet irradiation

2.2.4 电化学性能测试

图 7 为有无紫外辐照条件下 20% 葡萄糖/蔗糖为碳源制得 LTO/C 的充放电曲线图。可以看出, 在 0.2C 下, LTO-P、UV-LTO-P、LTO-Z、UV-LTO-Z

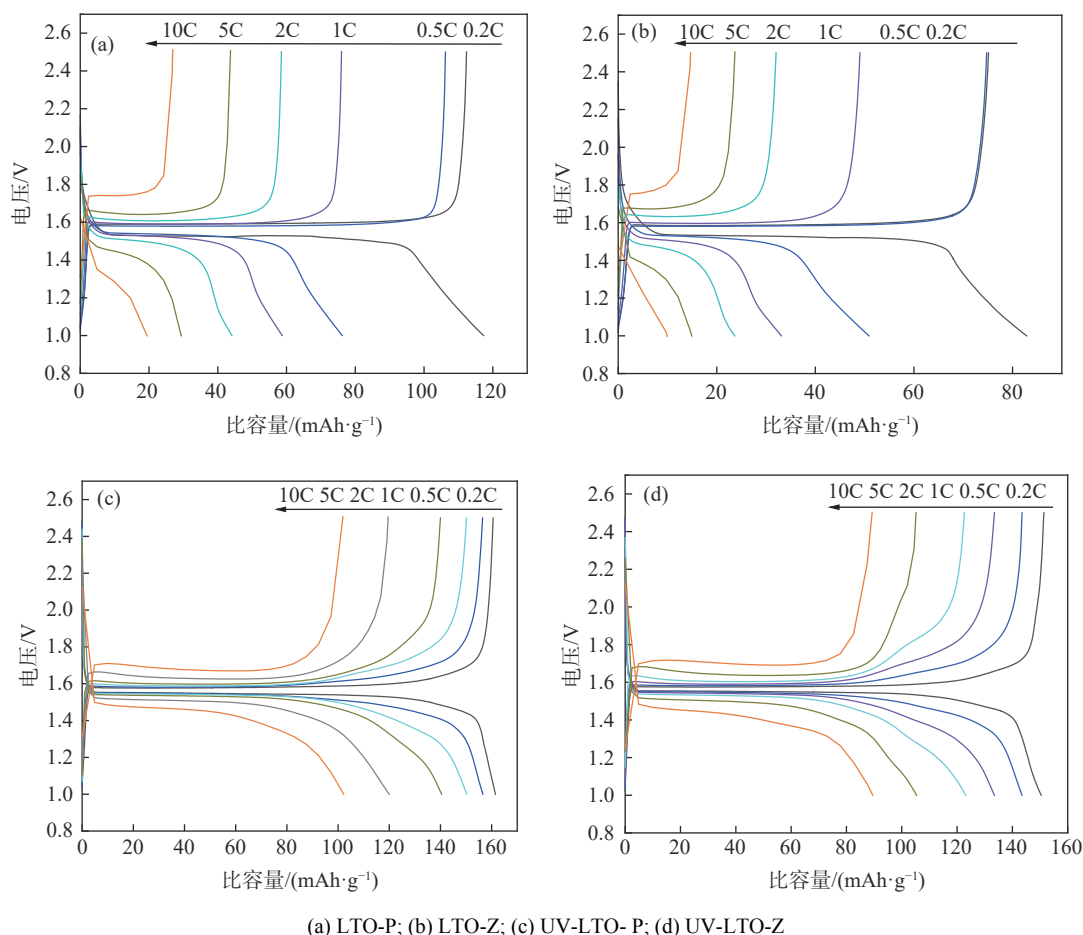
的放电比容量分别为 117.3、161、82.9、150 mAh/g, 可见无论以葡萄糖还是蔗糖为碳源, UV 辐照后 LTO/C 的放电比容量都更高。而且, UV 辐照后的样品在不同倍率下的充放电平台电压差值更小, 即

表现出更小的极化。表明通过 UV 辐照, 分解 LTO 前驱体粉末中的长链有机物而形成的均匀金属-氧网络结构, 不仅能够达到减小 LTO 的晶粒尺寸的目的, 还可以使粒径分布更加均匀。而 LTO 粒径变小可缩短 Li^+ 的扩散路径, 有利于提高倍率性能, 以及快速充放电能力。

图 8 为有无紫外辐照条件下 20% 葡萄糖/蔗糖为碳源制得 LTO/C 的倍率性能。可以看出, 无论有无紫外辐照, 以葡萄糖为碳源制得 LTO/C 的倍率性能都更好, 尤其 UV-LTO-P 样品在 10C 下放电比容量可达 101.5 mAh/g 。表明以葡萄糖为碳源制得 LTO/C 的石墨化程度更高, 更有利于提高电子电导率, 增强 LTO 的表面导电性。而且, UV 辐照后能提高 LTO/C 的石墨化程度, 从而进一步改善 LTO

的表面导电性。

图 9 为紫外辐照条件下 20% 葡萄糖/蔗糖为碳源制得的 LTO/C 在 5C 倍率下的循环性能和库伦效率。可以看出, UV-LTO-P 和 UV-LTO-Z 都表现出接近 100% 的库伦效率。在 5C 下循环 50 次, UV-LTO-P 样品的放电比容量为 114.4 mAh/g , 相对于 UV-LTO-Z 的放电比容量 (95.7 mAh/g) 提高了 19.5%, 并且 UV-LTO-P 样品容量保持率达 97%。可见在 UV 辐照后, 相较于以蔗糖为碳源制得的 LTO/C, 以葡萄糖为碳源制得的 LTO/C 放电比容量更高, 而且其容量保持率也很高。表明 UV 辐照减小 LTO/C 的颗粒尺寸, 不仅可以提高 LTO/C 的放电比容量, 也可以改善其循环性能。



(a) LTO-P; (b) LTO-Z; (c) UV-LTO-P; (d) UV-LTO-Z

图 7 有无紫外辐照条件下 20% 葡萄糖/蔗糖为碳源制得 LTO/C 的充放电曲线

Fig. 7 Charge-discharge curves of LTO/C prepared with 20% glucose/sucrose as carbon source with or without ultraviolet irradiation

通常碳包覆后, 会在 LTO 的表面形成导电碳层, 从而抑制 LTO 团聚, 提高 LTO 颗粒间的导电性, 并且包覆越均匀、石墨化程度越高, 表面导电性越好。

而在紫外辐照后, LTO/C 的粒径减小, 尺寸分布也更均匀, 大大提高了 Li^+ 的扩散速率, 有助于提高 LTO/C 的倍率性能, 以及快速充放电能力。并且紫

外辐照还能提高 LTO 的石墨化程度, 进而改善 LTO 的表面导电性, 提高 LTO 的电化学性能。与无紫外辐照制得的 LTO/C 电化学性能相比, 紫外照射后 LTO/C 的倍率性能和循环稳定性更优异, 即使

在 10C 高倍率下, 仍然可维持较高的放电比容量 (101.5 mAh/g), 并且减小了电极极化、抑制了容量衰减。

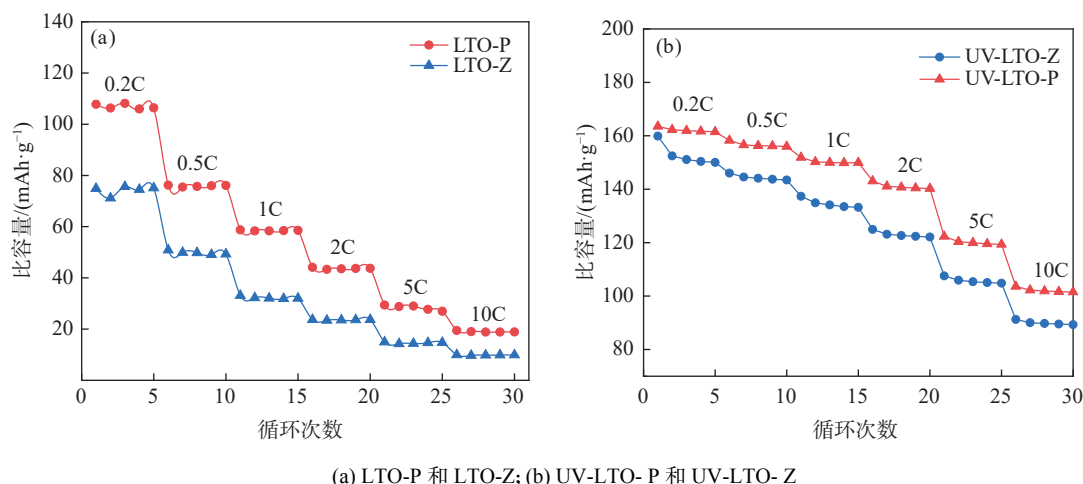


图 8 有无紫外辐照条件下 20% 葡萄糖/蔗糖为碳源制得 LTO/C 的倍率性能

Fig. 8 Rate performances of LTO/C prepared with 20% glucose/sucrose as carbon source with or without ultraviolet irradiation

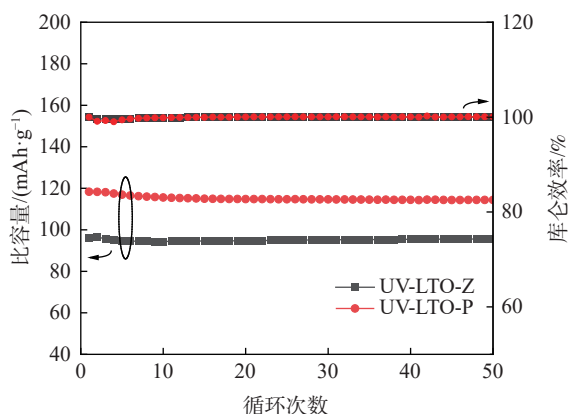


图 9 紫外辐照条件下 20% 葡萄糖/蔗糖为碳源制得的 LTO/C 在 5C 倍率下的循环性能和库伦效率

Fig. 9 Cycling performance and coulombic efficiency of LTO/C prepared with 20% glucose/sucrose as carbon source under ultraviolet irradiation at 5C

3 结论

以葡萄糖/蔗糖为碳源, 通过光辅助溶胶-凝胶法制备了 LTO/C 粉体, 研究了葡萄糖/蔗糖碳源比例和紫外照射对 LTO 显微结构和电化学性能的影响, 得到以下结论:

响, 得到以下结论:

1) 在葡萄糖/蔗糖碳源比例为 0~20% 情况下, 碳包覆和紫外辐照均不会改变 LTO 的尖晶石结构。并且, 随着碳源比例的增大, LTO 颜色从无包覆的黄色逐渐变成 20% 情况下的黑色。与蔗糖为碳源情况相比, 葡萄糖为碳源包覆的 LTO 颜色更黑。而且, 紫外辐照工艺基本不会影响碳包覆效果。

2) 在 20% 葡萄糖/蔗糖碳源比例下, 紫外辐照能够减小 LTO 颗粒尺寸并改善颗粒分布均匀性, 而且与蔗糖为碳源情况相比, 葡萄糖为碳源的 UV-LTO-P 样品颗粒尺寸更小, 颗粒分布更均匀。

3) 由于紫外辐照工艺引起的颗粒尺寸减小和充放电过程极化程度的降低, 使得所制备的 LTO/C 在不同倍率下的放电比容量均高于无紫外辐照 LTO/C 的放电比容量。在 10C 放电倍率下, 20% 葡萄糖为碳源的 UV-LTO-P 样品放电比容量达到 101.5 mAh/g。在 5C 倍率下循环 50 次, UV-LTO-Z 和 UV-LTO-P 样品容量保持率均在 97% 以上。

参考文献

- [1] Ding Xuqiang, Tao Qi, Luo Ying. Design and application of lithium-ion batteries in new energy vehicles[J]. Energy Storage Science and Technology, 2023, 12(5): 1751-1752.
(丁徐强, 陶琦, 罗鹰. 锂离子电池在新能源汽车中的设计及应用 [J]. 储能科学与技术, 2023, 12(5): 1751-1752.)

- [2] Zhang Lu. Study on preparation、modification and electrochemical performance of lithium titanate anode materials[D]. Guiyang:Guizhou University, 2021.
(张露. 钛酸锂负极材料的制备、改性及其电化学性能的研究 [D]. 贵阳: 贵州大学, 2021.)
- [3] Shi Qisen, Yan Xixi, Wu Minchan, *et al.* Research progress on modification of graphite anode materials for lithium-ion batteries[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2023, 47(7): 838–843.
(史淇森, 燕溪溪, 吴敏昌, 等. 锂离子电池石墨负极材料改性研究进展 [J]. 电源技术, 2023, 47(7): 838–843.)
- [4] Li Wenrui. Modification and electrochemical properties of lithium titanate anode material for Lithium-ion battery[D]. Guangzhou:Guangdong University of Technology, 2022.
(李文睿. 锂离子电池钛酸锂负极材料的改性及其电化学性能研究 [D]. 广州: 广东工业大学, 2022.)
- [5] Li Wang, Liu Jiali, Zhou Lan. Dynamic and frontier of modifications of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2018, 39(4): 11–16.
(李旺, 刘佳丽, 周兰. 国内外钛酸锂负极材料改性研究动态与前沿 [J]. 钢铁钒钛, 2018, 39(4): 11–16.)
- [6] Wei Guodong. Effect of surface modification on the electrochemical properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as anode material for lithium-ion batteries[D]. Shanghai:Shanghai Jiao Tong University, 2017.
(魏国栋. 表面改性对锂离子电池负极材料钛酸锂电化学性能的影响 [D]. 上海: 上海交通大学, 2017.)
- [7] Liao Xiongwei, Zheng Shilin, Duan Junfei, *et al.* Preparation and properties of high-magnification nanocrystalline lithium titanate anode materials for lithium-ion batteries[J]. Materials Science, 2020, 10(5): 380–390.
(廖雄威, 郑世林, 段军飞, 等. 锂离子电池高倍率纳米晶钛酸锂负极材料的制备及性能研究 [J]. 材料科学, 2020, 10(5): 380–390.)
- [8] Xu H, Hu X, Sun Y, *et al.* Highly porous $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ nanofibers for ultrafast electrochemical energy storage[J]. Nano Energy, 2014, 10: 163–171.
- [9] Xun Rui. Synthesis and polyaniline capping modification of $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$, an anode material for lithium-ion batteries[D]. Fushun:Liaoning Shihua University, 2021.
(荀瑞. 锂离子电池负极材料 $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ 的合成及聚苯胺包覆改性 [D]. 抚顺: 辽宁石油化工大学, 2021.)
- [10] Fang Rongyu, Zhu Guisheng, Xu Huarui, *et al.* Microwave solid-phase synthesis of nano-lithium titanate powder and its properties[J]. Journal of Functional Materials, 2021, 52(08): 8112–8117.
(方荣宇, 朱归胜, 徐华蕊, 等. 微波固相合成纳米钛酸锂粉体及其性能研究 [J]. 功能材料, 2021, 52(08): 8112–8117.)
- [11] Feng Yanhua, Zhang Xiangxin, Lin Changxin, *et al.* Hydrothermal synthesis of nanosheet lithium titanate and its properties[J]. Electronic Components & Materials, 2020, 39(11): 33–39.
(冯言华, 张祥昕, 林长新, 等. 水热法合成纳米片状钛酸锂及其性能研究 [J]. 电子元件与材料, 2020, 39(11): 33–39.)
- [12] Hu W, Zou L, Chen X, *et al.* Highly uniform resistive switching properties of amorphous InGaZnO thin films prepared by a low temperature photochemical solution deposition method[J]. ACS Appl. Mater. Inter., 2014, 6(7): 5012–5017.
- [13] Chen Y, Bian W, Huang W, *et al.* High critical current density of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ superconducting films prepared through a DUV-assisted solution deposition process[J]. Sci. Rep., 2016, 6:38257.
- [14] Zywitzki D, Jing H, Tüysüz H, *et al.* High surface area, amorphous titania with reactive Ti^{3+} through a photo-assisted synthesis method for photocatalytic H_2 generation[J]. J. Mater. Chem. A, 2017, 5(22): 10957–10967.
- [15] Yun B, Bui T T, Lee P, *et al.* Photo-assisted low temperature crystallization of solution-derived LiCoO_2 thin film[J]. Mater. Res. Bull., 2021, 138:111241.
- [16] Wu C B, Wang Y W, Ma G Q, *et al.* Enhanced rate capability of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material by a photo-assisted sol–gel route for lithium-ion batteries[J]. Electrochemistry Communications, 2021, 131: 3–5.
- [17] Guo Xin. Preparation and carbon-coating of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as high-rate anode materials for lithium-ion batteries[D]. Hefei:Hefei University of Technology, 2014.
(郭鑫. 高倍率 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料的制备及碳包覆研究 [D]. 合肥: 合肥工业大学, 2014.)
- [18] Xue Bing. Co-modification and electrochemical performance evaluation of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ materials[D]. Dalian University of Technology, 2020.
(薛冰. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 材料复合改性及电化学性能评价 [D]. 大连: 大连理工大学, 2020.)
- [19] Qian Delai. Preparation and electrochemical properties of lithium titanate as anode material for lithium-ion batteries[D]. Qingdao: Shandong University of Science and Technology, 2019.
(钱德来. 锂离子电池负极材料钛酸锂的制备及其电化学性能研究 [D]. 青岛: 山东科技大学, 2019.)
- [20] Zhang Lihui, Xu Yuxing, Liu Zhenfa, *et al.* Synthesis and electrochemical properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{graphene}$ composite as an anode material for Li-ion batteries[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2019, 38(2): 949–955.
(张利辉, 徐宇兴, 刘振法, 等. 钛酸锂/石墨烯复合负极材料的制备及电化学性能 [J]. 化工进展, 2019, 38(2): 949–955.)