



新能源专业钛酸锂负极的制备与锂电性能测试实验教学设计

朱天钰, 田秀娟, 刘 瑞, 姚树玉, 白 雪, 董士花

(山东科技大学 材料科学与工程学院, 青岛 266590)

摘要: 综合实验课程以“锂离子电池”这一研究和发展热点为主题, 依托新能源专业, 以工程实际问题为切入点, 采用固相合成法制备了锂离子电池用钛酸锂负极材料, 并进行表征和电化学性能测试。教学设计围绕以学生为中心、以成果为导向的理念, 与新能源材料合成与制备、材料分析测试方法等课程相结合。教学内容涉及材料制备与表征、电极制备与电池组装、性能测试与结果分析。该教学实验的设计和和实践有助于学生深化理论理解, 掌握基本的锂离子电池制作流程和测试方法, 进一步认识所学课程在新能源领域发展中的重要作用, 提高专业认同感、自主思考能力和创新意识。

关键词: 综合实验; 教学设计; 锂离子电池; 钛酸锂

中图分类号: G424.31

文献标志码: A

DOI: 10.12179/1672-4550.20220418

Preparation and Testing Experimental Design of Lithium Titanate Anode for Lithium Ion Battery in Line with New Energy Science

ZHU Tianyu, TIAN Xiujian, LIU Rui, YAO Shuyu, BAI Xue, DONG Shihua

(College of Materials Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China)

Abstract: In this comprehensive experiment course, lithium titanate was prepared by solid-phase synthesis method and used as lithium-ion batteries anode for characterization and electrochemical testing, which focused on the research and development hotspot of “lithium-ion battery”, relied on new energy major, and took practical engineering problems as the breakthrough point. The instructional design revolved around student and outcome-based education. It was combined with courses such as synthesis and preparation of new energy materials, materials analysis and testing methods. The content involved material preparation and characterization, electrode preparation and battery assembly, and performance testing and results analysis. The design and practice of this teaching experiment will help students deepen their understanding of theoretical knowledge, master the basic manufacturing process and testing methods of lithium-ion batteries, further understand the important role of the courses they have learned in the development of the new energy field, and improve their professional identity, independent thinking ability and innovation consciousness.

Key words: comprehensive experiment; teaching design; lithium-ion battery; lithium titanate

目前, 中国能源发展对于我国早日实现碳达峰、碳中和的目标起到非常重要的作用, 可再生能源、新能源汽车成为助推经济发展的两大新兴产业。其中, 电池技术的进步、电池材料的开发是重要的一环。锂离子电池因具有高密度和高输出电压、可充电、无记忆效应、环境友好等优点, 近些年发展迅速, 已被运用到便携式电子

产品、通信设备、电动汽车、储能设备等领域。其相关材料的研究也是新能源领域科技发展中的重要内容之一。

对于新能源与器件专业的大学生而言, 除了学习新能源材料合成与制备、新能源材料与器件过程装备等理论课程, 学习相关的综合实验课程也非常重要。综合实验课程融合演示、技能训

收稿日期: 2022-07-06; 修回日期: 2022-11-27

基金项目: 国家自然科学基金(22109091); 教育部产学研合作协同育人项目(202101066003); 山东科技大学实验教学项目(XNFZ2020Y07); 山东科技大学群星计划面上项目(QX2020M70)。

作者简介: 朱天钰(1994-), 女, 博士, 实验师, 主要从事功能材料与器件、新能源材料与器件方面的研究。E-mail: tianyuzhu@sdust.edu.cn

练、观察、设计等活动, 能够帮助学生体会用实验验证理论、从理论走向应用的过程。学生在老师的引导下, 学习探究科学问题, 感受科学研究的乐趣, 体会如何开展研究工作, 并认识到怎样将所学知识运用在研究和生产中。将电池材料的制备、材料表征和分析、扣式电池制作、电化学性能测试等过程整合为综合实验项目进行教学设计, 能够在一定程度上帮助学生建立起不同课程知识, 以及理论与实践之间的联系, 结合丰富的生产实践案例, 培养学生的科学思维和创新意识。

尖晶石 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) 属于一种插层型的锂离子电池负极材料, 具有热稳定性、安全性和功率优势, 拥有“零应变”特点, 循环稳定性好、寿命长, 已经应用于气电混合动力公交车、城市电动快速公交等领域^[1-2]。其在 1.0 V 以上的可逆电化学反应中, 实现的是尖晶石 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 与岩盐相 $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 之间的两相反应过程(理论容量 175 mA·h/g), 充放电曲线平台特征明显^[2]。高温固相法制备 LTO 工艺简单、操作方便, 易于实现工业化。学生基于对锂离子电池负极材料的认识和对基础仪器设备的学习, 依据老师提供的实验条件, 选择 LTO 作为实验项目的主体材料, 具有较高的制备和测试分析可行性。

本实验通过制备钛酸锂作为锂离子电池负极材料, 组装扣式电池进行教学, 让学生掌握从材料制备和表征, 到器件组装和测试电化学性能的基本流程, 使学生在课前预习、实验操作、数据分析的过程中了解科研内涵, 培养学生自主学习、主动思考、发散思维、作图分析、归纳总结的能力, 也为学生即将进行的毕业设计打下基础。

1 实验内容与教学设计

1.1 实验原理

锂离子电池两极之间存在电势差。电池充电时, 锂离子(Li^+)从正极经电解液嵌入负极; 放电时, Li^+ 从负极脱出, 经电解液嵌入正极, 如图 1(a)所示。在此过程中, 电子通过外部电路运动, 与 Li^+ 流向相同, 正负极发生氧化还原反应以实现电极间的平衡^[3-4]。理想情况下, Li^+ 不断从两极嵌入/脱出的过程完全可逆, 能够循环进行以实现电能与化学能的转换^[4-6]。本实验项目所用的扣式电池是将负极材料作为正极, 将锂片作为对电极, 如图 1(b)所示。此外, 实验项目中选择了不同的导电添加剂。作为电极浆料的重要组成部分, 导电剂能够加速电子传输、构成良好导电网络, 提高极片的电子电导率, 如图 1(c)所示^[7-8]。

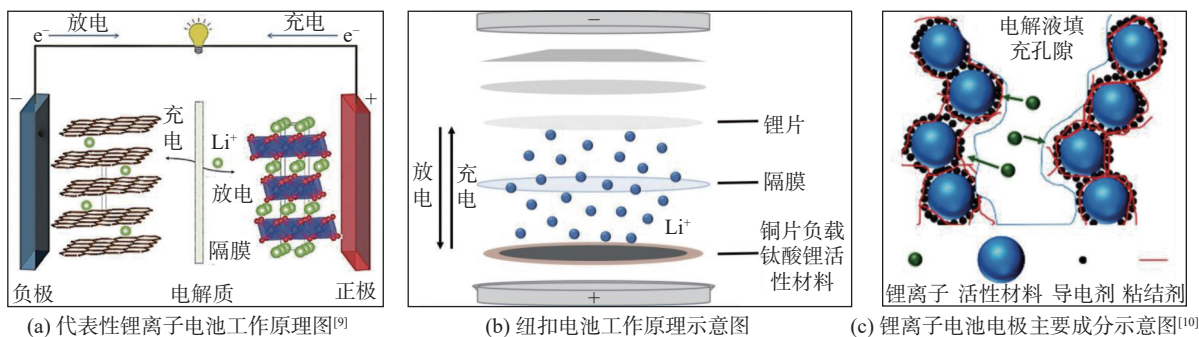


图 1 电池工作原理示意图

1.2 实验教学目标

结合成果导向理念, 教师在课程之初就引导学生确立学习目标。选择该综合实验项目的学生具备对于电池知识深入学习的兴趣。在此基础上, 教师结合专业培养目标、毕业要求和课程目标, 告知学生该实验项目每个节段的内容与要求。课前预习可以使学生对实验项目的整体认识, 激发其自学相关前沿知识的兴趣, 锻炼学生的自主学习和思考能力。实验操作能够让学生掌握材料合成的有关计算、设备和仪器的操作方

法、制样要求、图谱处理、电化学测试参数设置、数据分析, 认真学习老师讲授的操作要点、现象观察点和结果分析点。分析总结阶段培养学生综合分析问题的能力。学生回顾实验环节, 根据观察到的现象, 结合他组同学的表征和电化学测试结果, 规范作图和分析数据, 用科学的语言描述结果、整理报告, 并依据思考题做更深入的分析。最终, 学生能够掌握基础的电极材料制备方法、电池组装工艺、电化学测试方法、相关仪器和设备的操作流程, 思考每一操作的目的和与

各环节的联系, 根据结果思考变因, 并对电池材料研究产生兴趣。

1.3 实验方案

该实验中, 材料制备过程原材料和导电剂的变化所引起的实验数据和测试曲线的变化, 是值得学生进行深入分析的实验设计点。为了保证每位同学都有动手操作、独立思考和总结的机会, 并且每组之间能够进行结果对比, 学生分成 2 大组(组 1、组 2)、4 小组(组 1 分为组 A 和组 B, 组 2 分为组 C 和组 D), 每个小组 4~5 人。2 个大组学生制备 LTO 的 Li 源加入量不同, 4 小组学生所用导电添加剂存在差别。小组团队操作过程要求每位学生在每一实验阶段都要认真仔细, 并详细记录实验数据。

1.4 实验试剂和仪器

主要试剂与耗材: 一水氢氧化锂($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$), 钛酸四丁酯($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$, TBT), 无水乙醇, 去离子水, 乙炔黑(SP), 石墨稀纳米片(GNs), 碳纳米管(CNT)粉末, 聚偏氟乙烯(PVDF), N-甲基吡咯烷酮(NMP), 锂片, 聚丙烯隔膜, 电解液(LiPF_6 , 体积比 EC:EMC:DMC=1:1:1), 铜箔等。

主要仪器和设备: 电子天平, 磁力搅拌器, 马弗炉, 鼓风干燥箱(DHG-9070A), 真空干燥箱(DZF-6050), 切片机(MSK-T10), 纽扣电池封口机(MSK-110), 扫描电子显微镜(Nova Nano SEM450, SEM), X 射线衍射仪(D/Max 2500PC, XRD), 手套箱(LG2400/750TS), 电池测试系统(Neware), 电化学工作站(LK2010)等。

1.5 实验步骤

1.5.1 LTO 制备

该环节以思考材料制备的影响因素, 掌握材料制备方法为基本目标。

1 组(A、B 组): 取一定量 TBT 溶于乙醇, 记为 A 溶液; 取一定量的 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 溶于 30 mL 去离子水, 记为 B 溶液。在强力磁力搅拌下, 利用滴液漏斗将 A 溶液逐滴滴入 B 溶液中, 生成均匀白色沉淀。将所得沉淀烘干后在马弗炉中 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 6 h, 得到 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。要求按照 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 生成物为 1.5 g 计算初始反应物的质量。实际制得的样品命名为 S1。

2 组(C、D 组): 实验过程与 1 组相同。要求按照 $\text{Li}_{4.4}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 生成物为 1.5 g 计算初始反应物的质量。实际制得的样品命名为 S2。

1.5.2 负极制备与电池组装

该环节以思考电极质量与电池品质的影响因素, 提高操作技能为基本目标。

电极制备: 学生按照 8:1:1 的质量比分别称取活性物质(LTO)、导电剂、粘结剂(PVDF)。PVDF 是提前溶解在 NMP 中配制的 5 wt% 的溶液。A 组和 C 组学生用 SP 作为导电剂, B 组学生以 GNs 为导电剂, D 组学生以 CNT 为导电剂。4 组学生所制备电极分别命名为 S1-A (活性物质 S1, 导电剂 SP)、S1-B (活性物质 S1, 导电剂 GNs)、S2-C (活性物质 S2, 导电剂 SP)、S2-D (活性物质 S2, 导电剂 CNT)。制备浆料时, 学生依次在称取的粘结剂溶液中加入导电剂和活性物质, 并取适量 NMP 稀释, 搅拌 12 h 制成均质浆料。将负极浆料涂布于铜箔表面, 在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下真空干燥 12 h, 用切片机裁成数个直径为 14 mm 的圆形极片, 进行称量以获得每个极片的活性物质负载量, 选定有合适负载量的极片组装电池。电极片的负载量为 $1.3\sim 1.7\text{ mg}/\text{cm}^2$ 。

扣式电池组装: 如图 2 所示, 学生在充满氩气的手套箱中, 使用塑料镊子依次放置正极壳、极片、电解液、隔膜、电解液、锂片、垫片、弹片、负极壳, 封装后静置 12 h 再行测试。

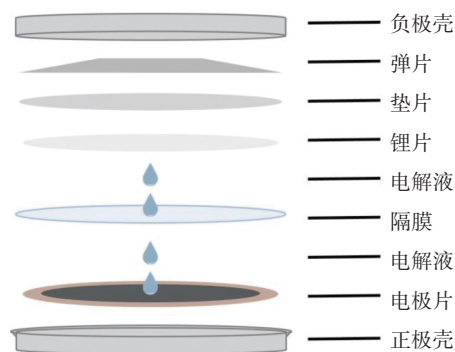


图 2 纽扣电池结构示意图

1.5.3 材料表征与性能测试

表征: 该环节以思考材料表征的影响因素, 综合使用大型分析仪器为基本目标。学生采用 XRD 表征 LTO 样品的物相。测试角度 $5^\circ\sim 80^\circ$, 扫描速度 $8^\circ/\text{min}$ 。进行 SEM 形貌表征时, 学生取少量样品, 粘在贴有导电胶的样品台上, 喷金后, 按照操作流程拍摄 SEM 图像。

电化学性能测试: 该环节以思考性能测试结果的影响因素, 联系各环节综合分析为基本目标。学生借助常用性能测试技术和分析方法, 选

择电池连接到电池测试系统上, 在 1.0~3.0 V 电压范围内测试电池的倍率(0.1、0.5、1、2、5、0.1 C)、恒流充放电(GCD)和循环性能。在电化学工作站上进行循环伏安(CV)测试, 扫描速率为 0.5 mV/s, 扫描区间为 1.0~3.0 V。电化学阻抗(EIS)测试频率范围为 $1 \times 10^5 \sim 0.1$ Hz。

2 结果分析与拓展训练

2.1 LTO 表征的知识运用与拓展

电池材料的成分和形貌是影响其性能的重要因素, 是电池研究中的重要部分。XRD 技术是定性、定量分析材料物相的常规手段, 广泛用于锂离子电池研究。其利用 X 射线在晶体中的衍射来获得 X 射线信号特征, 得到衍射图谱。不同晶体内的原子排列不同, 对应不同的衍射花样。晶胞的大小、形状和位向决定衍射线分布, 原子种类和其在晶胞中的位置决定衍射线强度^[11]。图 3 为两组样品的 XRD 图谱。对比图谱发现, 样品 S1 中含有杂质金红石 TiO_2 (JCPDS No. 21-1276) ($2\theta=27.4^\circ$ 、 41.2° 、 54.3°) 和锐钛矿 TiO_2 (JCPDS No. 21-1272) ($2\theta=25.3^\circ$)。样品 S2 虽然是按照过量 Li 源称量、计算的, 但所得样品纯度优于 S1, 其含有较纯净的属于 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的峰。学生和教师一同分析原因, 推测可能是高温加热时存在 Li_2O 的挥发损失, 过量引入 Li 源相当于对 Li 源进行补偿; 或者操作过程中存在误操作或不规范操作, 导致结果偏差。这一过程让学生认识到研究工作中规范操作、认真操作的重要性, 而结论的获得需要经过多次、多种表征手段的证明。本阶段学生所制备样品显示出高结晶度, 特征衍射峰的峰位和强度比能够对应上属于 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (JCPDS No. 49-0207) 的晶面, 可以用于下一步电池组装和性能测试。

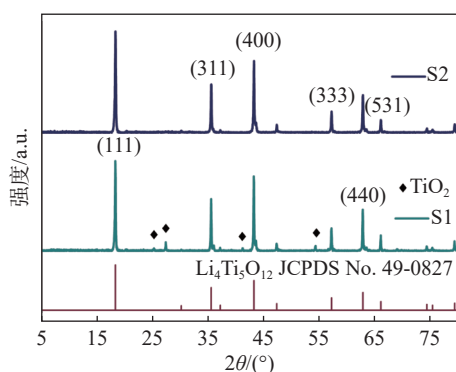


图3 LTO 样品的 XRD 图谱

SEM 技术分辨率高、制样简单、图像景深大, 能清楚地反映材料的立体形貌特征, 相对其他形貌表征技术较为便捷, 在材料研发与性能研究中发挥着重要作用。其利用细聚焦电子束在样品表面逐点扫描时激发的物理信号调制成像, 把样品表面特征按顺序、成比例转化为图像^[11]。两组学生制备 LTO 样品的 SEM 图像如图 4 所示。S1 和 S2 样品的颗粒尺寸都在 50~400 nm 范围, 形貌不规则, SEM 表征无明显差别。样品中存在的杂质不易通过 SEM 分辨清楚。通过对所制备样品 SEM 图像的选区观察, 学生初步认识到样品制备、表征制样、拍摄选区都有可能影响呈现的结果。

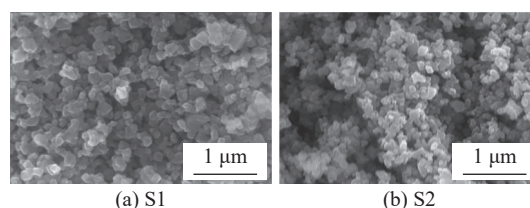


图4 LTO 样品的 SEM 图

2.2 电化学性能数据的分析思维训练

评价锂离子电池的性能对于将其进一步用于产品开发非常重要。充放电测试能够协助研究者对材料的容量、库仑效率、倍率、循环、电压曲线特征等进行分析, 应用直接且普遍。本实验项目中所用的多通道电池测试系统通过设置循环进行的恒流充、放电过程, 同时获得扣式电池的倍率性能图、循环性能图和充放电曲线。充放电的电流大小常以充放电倍率表示, 即充放电倍率(单位: C)=充放电电流密度(mA/g)/理论比容量($\text{mA} \cdot \text{h/g}$)。电压范围与测试倍率的选择依靠学生对于相关文献的学习。

如图 5 所示为倍率性能和循环性能图。倍率测试结果显示, 放电比容量随着充放电倍率从 0.1 C 增加到 5 C 而降低。S2-D 负极的倍率性能、循环稳定性和库仑效率表现较差, 可能与碳纳米管的加入量、分散方式、分散均匀度等因素有关。一维的碳纳米管虽然有利于提高极片韧性, 与活性材料形成“线-点”接触, 构成长程导电^[8,12,13], 但其作为导电剂在未优化利用的情况下, 可能会因为易团聚, 不能接触到尽可能多的活性颗粒, 而无法构成良好的导电网络。乙炔黑颗粒和石墨烯溶液在制备浆料时更容易分散均匀。其中, S1-B 负极采用了二维导电剂, 并展现

出较高的倍率容量。在倍率性能测试中,当回到 0.1 C, S1-B 负极的可逆容量为 158.7 mA·h/g。石墨烯片与活性材料之间属于“面-点”接触,利于在电极中构建大空间跨度的导电网络。石墨烯片层上暴露出的碳原子利于提高电极中电子传递效率,其高柔韧性利于与活性物质颗粒的良好接触,而且对电极的体积变化有抑制和缓冲作用,从而在一定程度上抑制脆片、断片发生,提高电池的循环稳定性^[14-16]。但是,石墨烯片也存在不能够接触到每个 LTO 颗粒的可能性。S1-A 和 S2-

C 电极都采用乙炔黑作为导电剂,但 S1-A 电极中存在较多杂质,对其倍率性能有所影响。在循环测试中,虽然 S1-A 电极有较高的倍率容量,但容量保持率和循环稳定性稍差于 S1-B 和 S2-C 电极。总体而言,应该通过更多循环圈数测试,以及一种样品多次组装电池或多次制备一种样品测试,进一步验证样品性能。经过倍率和循环测试,学生开始反思自己操作的每个步骤,回顾每个流程中可能影响结果的因素,也对电化学性能测试有了认识,达到了教学基本目标。

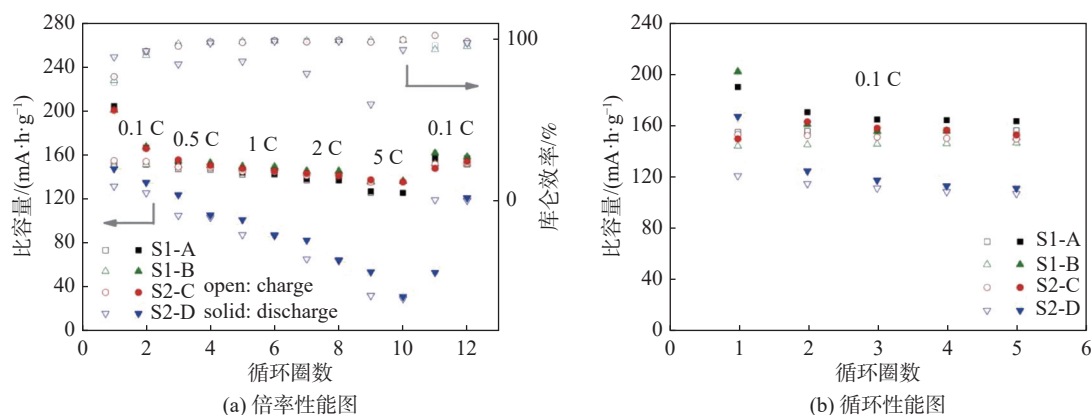


图 5 S1-A、S1-B、S2-C、S2-D 负极的倍率性能和循环性能图

如图 6 所示, GCD 曲线有助研究者理解 Li^+ 嵌入/脱出过程中材料的电化学行为, 可以结合倍率和 CV 测试进行分析。在 GCD 曲线中观察到明显的充放电平台。随着充放电倍率的增加, 由于较强的极化和有限的 Li^+ 扩散, 平台变短, 充放电曲线之间的平台差值增大。S1-B 负极的平台差值变化最小, 说明其最佳的电化学稳定性。S2-D 负极的平台差值变化最大。S1-A、S1-B、S2-C、S2-D 负极的初始放电比容量分别为 204.8、201.2、201.2 和 147.9 mA·h/g, 库伦效率分别为 73.5%、75.0%、77.2% 和 89.3%。相似的充放电平台表明其电化学行为基本不受导电剂和杂质的影响。在较低的测试倍率下, 负极表现出明显且平坦的电压平台, 对应于 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 和 $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的两相转变。通过对倍率、循环、GCD 曲线的分析, 学生开始思考电池性能的衰减因素。

循环伏安法在电池材料研究中常被用于测试材料所制成电池的稳定性、寿命等。该法控制电极电势以不同的速率, 随时间以三角波形反复扫描, 电极上交替发生氧化还原反应。根据曲线形状、峰形、峰位等信息可以判断电极反应的可逆程度、中间体或新相形成的可能性, 分析电化学

反应的动力学过程^[17]。图 7(a) 显示了 4 种电极的 CV 曲线图。4 个负极都存在一对可逆的还原、氧化峰, 对应于 Li^+ 在 LTO 中的嵌入、脱出过程, 证明了 LTO 中 Ti^{4+} 和 Ti^{3+} 的氧化还原反应^[18-19]。CV 曲线的峰位、峰数与 GCD 曲线的平台电压、平台数对应。在 CV 曲线中未出现与固态电解质界面层形成有关的特殊还原峰。根据峰电流值、峰的尖锐程度和氧化还原峰之间的电位差, 可以判断电极的反应速率、可逆性和放/充电能力。对于 LTO 负极而言, 0.5 mV/s 已经是较大的扫描速率。而根据以往的研究^[19-20], 随着扫描速率增加, 氧化、还原峰将分别移向更高、更低的电位。因此可以推测, 如果是从更低的扫描速率(如 0.05 mV/s)到 0.5 mV/s, 对几个电极做不同扫速的 CV 测试, 那么它们的氧化还原峰会有不同程度的偏移。几个电极在低电流密度的峰应该都是最接近 1.55 V 峰位, 而在高扫描速率(0.5 mV/s)下, S1-B 电极维持了较小的氧化还原峰电位差, 并且其峰电流值更大, 峰更尖锐, 表明其具有较快的反应速率, 较低的极化、较高的反应可逆性。学生认识到, 若要进行更深入的研究、计算离子扩散系数, 应该测试几个不同扫描速率下的 CV 曲

线, 同样也需要通过多个电池测试来验证。此外, 通过在同一扫描速率下不同圈数 CV 曲线的

可重复性, 能够判断电极的循环稳定性和反应可逆性。

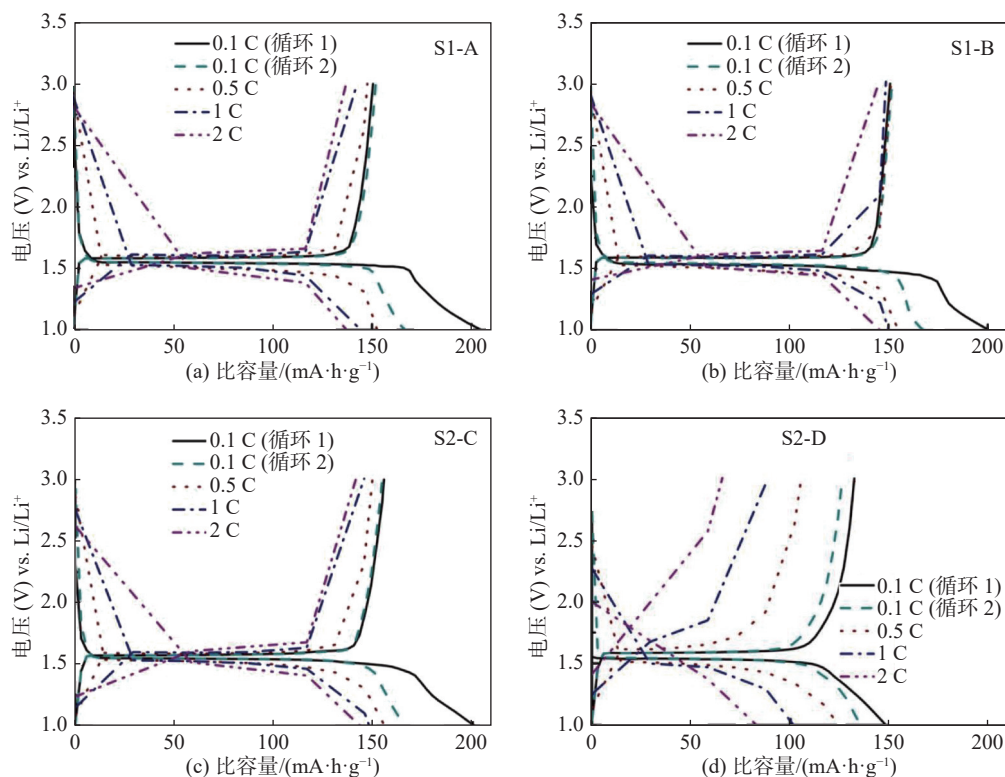


图6 S1-A、S1-B、S2-C、S2-D 负极在不同测试倍率的 GCD 曲线图

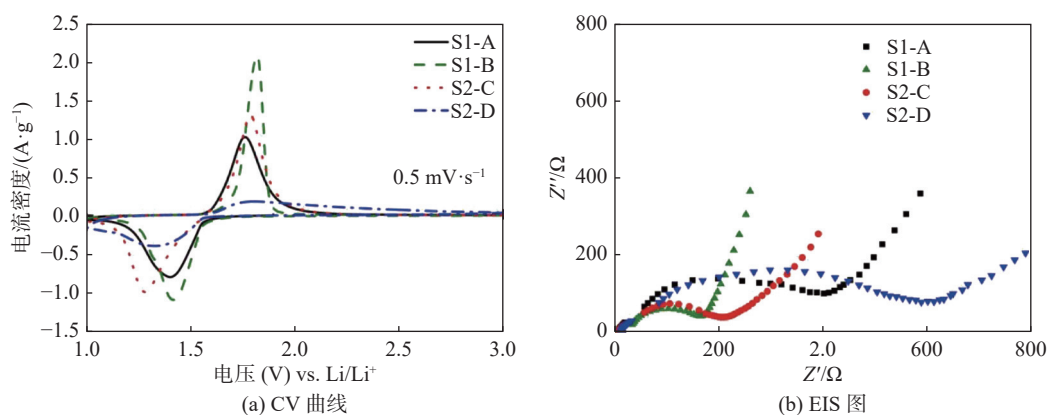


图7 S1-A、S1-B、S2-C、S2-D 负极的 CV 曲线 EIS 图

电化学阻抗谱是一种实用的电池电极过程研究方法, 可测试材料导电性、表观化学扩散系数、电荷转移及物质传递过程等, 进而分析电池的 electrochemical 性能。其记录电池不同响应频率的阻抗, 可得到比常规电化学方法更多的动力学和电极界面结构信息。该技术是在电池处于平衡状态下(开路状态)按照正弦规律施加小幅交流激励信号, 研究电化学的交流阻抗随频率的变化关系^[17]。图 7(b)显示了 4 种电极的 EIS 结果。4 个电极的 Nyquist 图都是由中频区的半圆和低频区的斜线组

成。高频区的欧姆阻抗(R_s)来自电解质的贡献, 中频区的半圆由电极/电解质界面处的电荷转移阻抗(R_{ct})引起, 与 Warburg 阻抗(Z_w)有关的低频区的线与 Li^+ 扩散有关, 也称固相扩散电阻^[19,21]。用软件拟合 EIS 结果能够帮助研究者进一步分析, 比如如何选择等效电路, 根据选定的电路能否拟合出贴合测试结果的曲线, 并获得几个重要的阻抗值以进行比较。学生尚不能深刻理解和熟练操作拟合过程, 但学生能够根据中频区半圆的大小(R_{ct} 值的大小)判断电极的导电性。通过以上性能

测试, 学生掌握了基本的电化学测试和分析方法, 并能够与表征结果联合思考, 寻找提高性能的方法, 锻炼了良好的发散思维、逻辑思维、科学思维能力。

3 结束语

本文展现了一个关于锂离子电池负极材料制备、表征、性能测试综合实验项目的设计思路 and 教学情况, 课程涉及了对材料分析测试方法、新能源材料合成与制备等专业课程的综合运用。在学习过程中, 学生能够运用多种仪器、设备, 完成对固相法所制备钛酸锂材料的表征、测试与分析, 通过科学的语言表述结果、阐释结论、与人交流, 对相关概念及测试方法的目的和意义有了更深刻的理解, 认识到研究应具有认真的科学态度、细致的操作手法、严谨的思维逻辑。本实验设计围绕以学生为中心、以成果为导向的理念, 操作流程清晰, 方法简单, 符合学生的理论学习与操作技能基础, 不仅贴合专业要求和国家研究热点, 还能激发学生的科研兴趣, 促使学生主动查阅资料、思考问题, 提高动手、判断能力, 培养科学逻辑思维, 取得了良好的教学效果, 可以作为今后实验教学设计的参考, 并在此基础上进一步优化设计方案。

参考文献

- [1] ZHANG W, SEO D H, CHEN T, et al. Kinetic pathways of ionic transport in fast-charging lithium titanate[J]. *Science*, 2020, 367: 1030–1034.
- [2] 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.
- [3] KULOVA T L. New electrode materials for lithium-ion batteries (Review)[J]. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2013, 49(1): 1–25.
- [4] 李泓. 锂离子电池基础科学问题(XV)——总结和展望[J]. *储能科学与技术*, 2015, 4(3): 306–318.
- [5] BALOGUN M S, QIU W, LUO Y, et al. A review of the development of full cell lithium-ion batteries: The impact of nanostructured anode materials[J]. *Nano Research*, 2016, 9(10): 2823–2851.
- [6] PENDER J P, JHA G, YOUN D H, et al. Electrode degradation in lithium-ion batteries[J]. *American Chemical Society Nano*, 2020, 14(2): 1243–1295.
- [7] BOCKHOLT H, HASELRIEDER W, KWADE A. Intensive powder mixing for dry dispersing of carbon black and its relevance for lithium-ion battery cathodes[J]. *Powder Technology*, 2016, 297: 266–274.
- [8] KRAYTSBERG A, EIN-ELI Y. Conveying advanced lithium battery materials into practice the Impact of electrode slurry preparation skills[J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6(21): 1600655.
- [9] LIU J W, XIE D X, SHI W, et al. Coordination compounds in lithium storage and lithium-ion transport[J]. *Chemical Society Reviews*, 2020, 49(6): 1624–1642.
- [10] LI J L, FLEETWOOD J, HAWLEY W B, et al. From materials to cell: State-of-the-art and prospective technologies for lithium-ion battery electrode processing[J]. *Chemical Reviews*, 2022, 122(1): 903–956.
- [11] 刘洪权, 迟静, 汪静. 材料分析测试技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2021.
- [12] PARK M, ZHANG X, CHUNG M, et al. A review of conduction phenomena in Li-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(24): 7904–7929.
- [13] SPAHR M E, GOERS D, LEONE A, et al. Development of carbon conductive additives for advanced lithium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(7): 3404–3413.
- [14] AL HASSAN M R, SEN A, ZAMAN T, et al. Emergence of graphene as a promising anode material for rechargeable batteries: A review[J]. *Materials Today Chemistry*, 2019, 11: 225–243.
- [15] 苏方远, 唐睿, 贺艳兵, 等. 用于锂离子电池的石墨烯导电剂: 缘起、现状及展望[J]. *科学通报*, 2017, 62(32): 3743–3756.
- [16] 孙丹萍, 田栩铮, 柯菲, 等. 纳米碳材料在锂离子电池中的竞争与协同[J]. *中国科学: 化学*, 2020, 50(10): 1333–1343.
- [17] 贾铮, 戴长松, 陈玲. 电化学测量方法[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [18] WANG S, YANG Y, DONG Y, et al. Recent progress in Ti-based nanocomposite anodes for lithium ion batteries[J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2019, 8(1): 1–18.
- [19] ZHU T Y, YU C P, LI Y, et al. $\text{Li}_2\text{O}-2\text{B}_2\text{O}_3$ coating decorated $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode for enhanced rate capability and cycling stability in lithium-ion batteries[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 585: 574–582.
- [20] 朱天钰. 钛酸锂负极的调控改性及其电化学性能研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2021.
- [21] WANG D, LIU H, LI M, et al. Nanosheet-assembled hierarchical $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ microspheres for high-volumetric-density and high-rate Li-ion battery anode[J]. *Energy Storage Materials*, 2019, 21: 361–371.