

锂离子电池负极用多孔碳包覆 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 复合材料的制备及电化学性能

王 鸣, 方鹏飞, 都 亮, 齐鹏涛, 沈 丁

(辽宁工程技术大学材料科学与工程学院, 辽宁 阜新 123000)

摘 要: 利用水热合成和高温活化处理对 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 进行多孔碳包覆复合改性实验, 制备了 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ @porous-C 复合材料, 研究了复合材料微观结构和电化学性能。结果表明: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 完全被包覆在多孔碳层中, 同时, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ @porous-C 复合材料表面碳层孔洞分布均匀, 碳层厚度约为 (8.5 ± 3.6) nm。其首次放电比容量为 363 mAh/g, 约为纯 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 放电比容量的 2 倍; 交流阻抗值降低, 仅为纯 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的阻抗值的一半; $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ @porous-C 复合材料在循环 200 周后的放电比容量为 251 mAh/g, 容量保持率为 97.7% (纯 LTO 的比容量为 143 mAh/g, 保持率为 94.7%), 放电比容量提高了近 1 倍, 而且特别是在不同放电速率下进行倍率测试时, 其可逆容量比 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 提高超 1.5 倍。对 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 表面进行多孔碳包覆改性, 可以同时提高其比表面积和电子传输速率, 这也是其电化学性能也显著提高的主要原因。

关键词: 钛酸锂; 多孔碳包覆; 电化学性能; 锂离子电池

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)02-0364-08

网络出版时间: 2022-01-20



Preparation and Electrochemical Properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ @Porous-C Composite as Anode of Lithium Ion Battery

WANG Ming, FANG Pengfei, DU Liang, QI Pengtao, SHEN Ding

(School of Materials Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, Liaoning, China)

Abstract: A composite of porous carbon coated $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ was prepared by a hydrothermal synthesis and high-temperature activation method. The microstructure and electrochemical properties of the composite were investigated. The results show that $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ is completely coated on the porous carbon layer. Meanwhile, the surface pores of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ @porous C composite are evenly distributed, and the carbon layer thickness is approximately (8.5 ± 3.6) nm. The discharge capacity at first cycle is 363 mAh/g, which is approximately twice greater than that of pure $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. The AC impedance value of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ @porous C composite decreases, which is only the half of that of pure $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. The discharge specific capacity of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ @porous-C composite is 251 mAh/g and the retention rate is 97.7 % after 200 cycles (*i.e.*, the specific capacity of pure $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ is 143 mAh/g and the retention rate is 94.7%), the discharge specific capacity is nearly doubled, especially when the rate test is carried out at different discharge rates. The reversible capacity is twice greater than that of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. The porous carbon coated modification of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ can increase the specific surface area and the electron transfer rate for the higher electrochemical properties.

Keywords: lithium titanate; porous carbon coating; electrochemical performance; lithium ion battery

近年来, 由于锂离子电池具有开路电压高、比能量大、安全性好、无公害、无记忆效应、循环寿命长等优点^[1-5], 使其大规模应用于手机、笔记本电脑、电动自行车、电动汽车等电动设备中。

目前常用的负极材料大多是石墨化碳负极, 但

是在电池负载情况下大多数嵌锂碳材料也存在与电解液发生反应形成钝化膜, 导致电解液中锂离子的损耗, 以及锂离子在进行反复脱嵌过程中破坏碳材料的结构, 造成很大的容量损失; 析出锂枝晶, 使电池发生短路, 在大功率脉冲充电时存在类似电池

收稿日期: 2021-09-26。 修订日期: 2021-10-25。

基金项目: 国家自然科学基金项目(51874167, 51774175); 辽宁省教育厅科学研究面上项目(LJKZ0363); 辽宁工程技术大学学科创新团队项目(LNTU20TD-09, LNTU20TD-16)。

第一作者: 王 鸣(1982—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2021-09-26. Revised date: 2021-10-25.

First author: WANG Ming (1982—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: mwang_neu@126.com

爆炸的安全隐患等问题^[6-7], 因此, 寻找较高的比容量和较长的循环寿命, 安全可靠的新型负极材料成为热门话题。

与碳材料相比, 尖晶石型钛酸锂因其优异的结构稳定性和良好的循环寿命而被认为是一种很有前途的锂离子电池材料, 特别适用于大规模储能应用^[8-11]。钛酸锂(LTO)被称为“零应变材料”, 在锂嵌入/脱嵌过程中体积变化为零, 并显示出优异的循环性能^[12-16]。此外, LTO 具有突出的安全特性, 在放电过程中具有较高的锂嵌入电位(1.55 V vs. Li/Li^+), 这也可以避免锂枝晶和固体电解质中间相的形成。Shen 等^[17]以 TiO_2 和 LiOH 为原料, 通过水热法直接合成多孔 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料, 探讨 500~700 °C 不同热处理温度对产物的影响, 结果表明经过 700 °C 热处理所得的产物具有良好的结晶度, 粒度分布较窄, 比表面积达 57.5 m^2/g , 并具有最佳的倍率性能及循环性能, 在 2C 条件下, 200 次循环后其比容量仍保持在 147.4 mAh/g , 容量仅衰减 4.8%。然而, LTO 材料的低电子电导率($<10^{-13}$ S/cm)和锂扩散系数严重限制了它们的高倍率性能^[18-19]。

为了提高 LTO 的电化学性能, 目前应用最多的是离子掺杂^[20]和碳包覆改性技术。碳包覆是通过引入导电性能优良的碳材料在钛酸锂表面构建导电网络, 不仅可以提高材料的电子电导率和比容量, 而且用碳修饰的 LTO, 减小了粒径, 促进了 3 价钛的形成, 提高了倍率性能和循环寿命^[21-23]。Ren 等^[24]以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)作为碳源, 在氩气氛下, 采用高温固相法合成 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}@\text{C}$ 复合材料。结果表明: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}@\text{C}$ 复合材料颗粒均匀, 粒径范围为 50~200 nm, 碳层厚度为 2~4 nm, 与纯相 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 相比 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}@\text{C}$ 具有更优的电化学性能; Ye 等^[25]在原料中掺入糖类有机碳源及混合物采用一步固相烧结合成了亚微米级的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}@\text{C}$ 复合负极材料。电化学测试结果表明, 以葡萄糖作为碳源制备 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}@\text{C}$ 材料的性能最佳, 0.5 C 和 1 C 倍率下放电容量分别达到了 220 mAh/g 和 191 mAh/g 。但由于碳材料层间距较小, 起初充放电过程中, Li^+ 与碳材料接触不易脱嵌, 导致复合材料的嵌锂能力会急剧下降, 降低了锂离子电池的循环稳定性和充放电性能。

采用多孔碳对钛酸锂进行包覆, 增加了 Li^+ 与 LTO 直接接触的嵌入位点, 同时有效缩短了 Li^+ 的迁移路径, 充放电过程中, 加快了 Li^+ 的嵌入与脱出, 从而提高了锂离子电池的充放电性能和循环稳定性^[26-30]。本工作中利用水热法和高温活化处理来合

成 $\text{LTO}@\text{porous-C}$ 复合材料并探究其微观结构特征及电化学性能变化规律。

1 实验

以 TiO_2 (辽宁泉瑞试剂有限公司, 分析纯)为钛源与 $\text{LiOH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (国药集团化学试剂有限公司, 分析纯)为锂源, 按质量比 8:5 混合成溶液进行水热反应, 水热反应后放入箱式电阻炉中, 850 °C 煅烧后经研磨得到 LTO 粉末, 再以 LTO 粉末为原料, 按葡萄糖(天津市风船化学试剂科技有限公司, 分析纯)中含碳量占原料总量(质量分数)的 7.5%准确称取钛酸锂粉末和葡萄糖, 将其放入烧杯中, 与无水乙醇充分混合均匀后放入 100 mL 的水热反应釜中, 将反应釜放入 180 °C 烘箱中保温 8 h, 自然冷却室温后取出溶液, 烘干并研磨得到 $\text{LTO}@\text{C}$ 粉末, 过筛后放入样品瓶中备用。

以水热法制备 $\text{LTO}@\text{C}$ 复合材料为前驱体, 将其放入烧杯中与无水乙醇混合均匀。按照碳与 KOH 的摩尔比为 1:3, 加入 KOH, 进行搅拌处理 24 h。然后进行烘干、煅烧、研磨、去碱、抽滤、过筛后得到 $\text{LTO}@\text{porous-C}$ 粉末。再将活性物质($\text{LTO}@\text{porous-C}$ 粉末)、乙炔黑、PVDF 以质量比为 8:1:1 混合均匀后涂抹在铜箔上, 进行真空干燥、压片。最后在手套箱中对 2025 型号的纽扣电池进行封口。实验具体流程如图 1 所示。

2 结果与讨论

2.1 $\text{LTO}@\text{porous-C}$ 复合材料物相分析

图 2 为纯 LTO、Porous-C 和 $\text{LTO}@\text{porous-C}$ 的 XRD 谱。从图 2 可以看出, 活化后 $\text{LTO}@\text{porous-C}$ 复合材料衍射峰符合(JCPDS 49-0207), 在 18.3°, 35.6°, 43.2°, 47.4°, 57.2°, 62.8°和 66.1°出现了特征衍射峰, 这些衍射峰分别对应于(111), (311), (400), (331), (333), (440)和(531)晶面, 表明产物为具有尖晶石结构钛酸锂的主相。掺入碳后, 在 26.5°出现了碳衍射峰, 与多孔碳峰位置相符合, 无其他的杂峰出现, 表明钛酸锂晶体结构没有发生变化。从图 2 还可以看出, 产物整体衍射峰的强度较高且强度相差不大, 这表明产物的结晶度比较好。

图 3 分别为纯 LTO、碳质量分数为 7.5% $\text{LTO}@\text{C}$ 复合材料以及活化后的 $\text{LTO}@\text{porous-C}$ 复合材料表面形貌。从图 3a 可以看出, 尺寸为 200 nm 左右的钛酸锂颗粒, 形貌整洁且棱角分明, 分布也比较均匀, 但有些许的团聚现象。从图 3b 可以看出

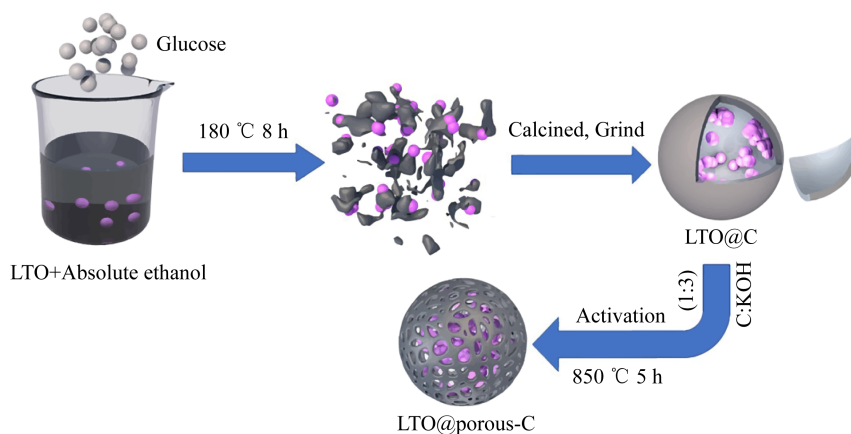


图1 LTO@porous-C 纳米复合材料制备流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of preparation process of LTO@porous-C nanocomposites

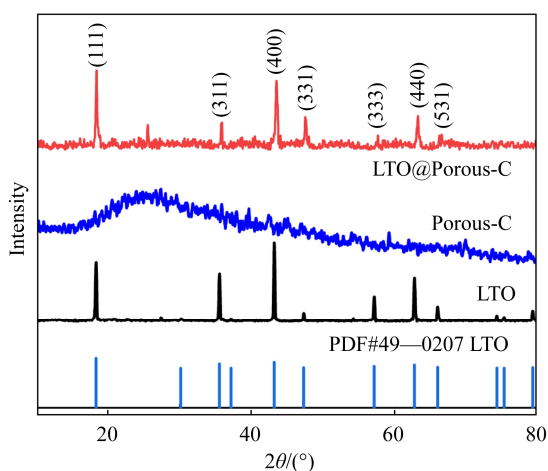


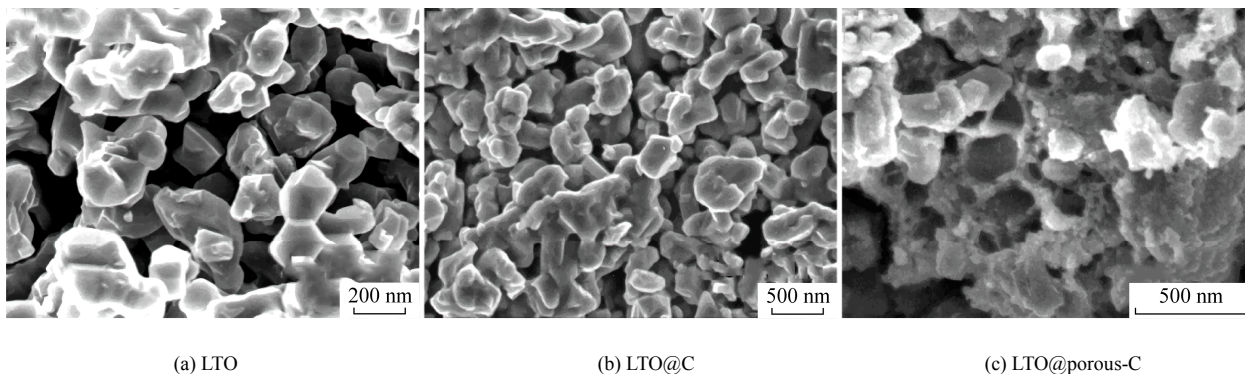
图2 纯 LTO、porous-C 和 LTO@porous-C 的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of LTO, porous-C and LTO@porous-C composites

碳包覆后的钛酸锂颗粒都较为均匀, 有些小颗粒附着在大颗粒之间的空隙中, 这是因为葡萄糖分解产生的碳层附着在产物表面。图 3c 中产物颗粒有明显的 KOH 蚀痕。较为均匀的腐蚀孔洞, 对 LTO@porous-C 复合材料进行活化处理会对材料电化学性能产生一

定的影响。

图 4 为 LTO@C 以及 LTO@porous-C 复合材料的微观结构。图 4a 为 LTO@C 复合材料的 TEM 照片。左侧部分为碳层, 均匀覆盖在 LTO 的表面, 有利于碳在 LTO 纳米颗粒表面构建导电网络, 另外静电吸附效果非常好, 碳层很好的吸附在了 LTO 的表面。图 4b 为 LTO@porous-C 复合材料的 TEM 照片。图 4b 中位于中间较黑的部分是钛酸锂纳米颗粒、四周为多孔碳, 可以看出 C 层的厚度为 (8.5 ± 3.6) nm, 在 LTO 和多孔碳层之间还有一条孔道, 有利于锂离子的嵌入与脱出。从图 4c 中 TEM 照片可以看出钛酸锂完全被包覆在多孔碳层中, 并且多孔碳层的厚度很薄, 分布均匀, 这为 Li^+ 嵌入 LTO 纳米颗粒提供了良好的活性位点; 从内置图中(HRTEM 图)可以看出, LTO 的(111)晶面间距为 0.47 nm, Nugroho 等报道了 LTO 的(111)晶面间距为 0.48 nm, 表明了 KOH 处理后, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 相稳定存在^[31]。图 4d 为 LTO@porous-C 复合材料的 STEM 照片, 可以看到多孔碳和 LTO 的立体结构, 清晰的导电网络和孔洞结构, 达到了预期效果。



(a) LTO

(b) LTO@C

(c) LTO@porous-C

图3 LTO、LTO@C 和 LTO@porous-C 复合材料的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of LTO, LTO@C and LTO@porous-C composites

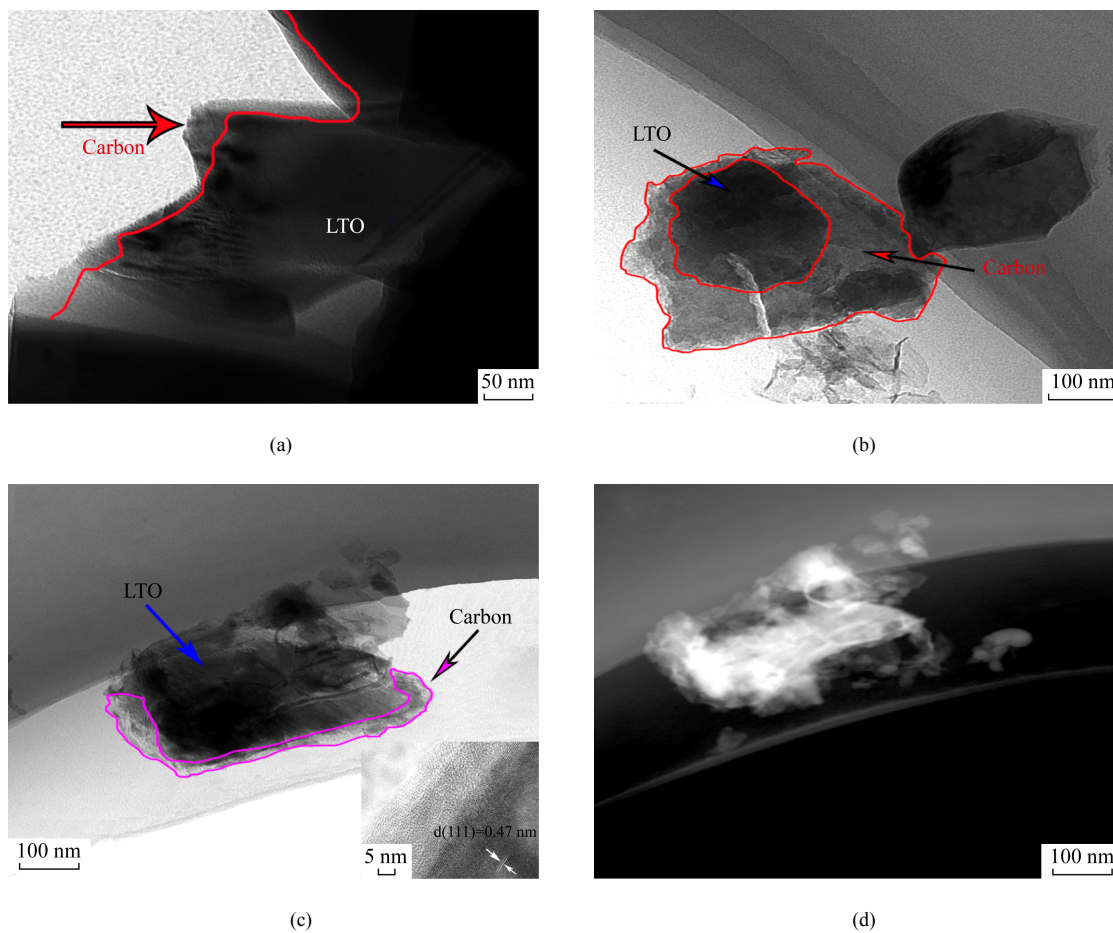


图 4 (a) LTO@C 复合材料的 TEM 照片; (b) LTO@porous-C 复合材料的 TEM 照片; (c) LTO@porous-C 复合材料的 TEM 和 HRTEM 照片; (d) LTO@porous-C 复合材料的 STEM 照片

Fig. 4 (a) TEM image of LTO@C composite; (b) TEM images of LTO@porous-C composite; (c) TEM and HRTEM images of LTO@porous-C composite ;(d) STEM image of LTO@porous-C composite

如表 1 和图 5 为比表面积和孔径表格和分布曲线。根据 BET 模型分析可知, LTO 的比表面积为 $4.4 \text{ m}^2/\text{g}$, LTO@C 复合材料的比表面积为 $10.2 \text{ m}^2/\text{g}$, LTO@porous-C 复合材料比表面积为 $20.5 \text{ m}^2/\text{g}$, 多孔碳的加入明显提高了 LTO 的比表面积, 其中 LTO@C 复合材料的比表面积明显低于 LTO@porous-C 复合材料的比表面积, 这与通过 SEM 形貌观察预测的结果相符。图 5a 中 LTO 的吸附-脱附曲线没有明显的滞后环, 说明 LTO 材料中存在很少的介孔结构。然而, LTO@C 和 LTO@porous-C 纳米复合材料的吸附-脱附曲线的 p/p_0 在 0.4~1.0 范围内出现了明显的滞后环, 由此可知, LTO@porous-C 纳米复合材料中存在介孔结构, 相应的孔径分布曲线(如图 5b), LTO 的孔径为 10.8 nm, LTO@C 和 LTO@porous-C 孔径依次为 11.6 nm 和 4.1 nm, 其中 LTO@porous-C 纳米复合材料的孔径可能是无定型多孔碳中孔的粒径大小, 这样的结构能防止锂离子与电解液的共嵌

入现象, 从而有效降低 LTO 的不可逆容量。这也与微观结构观察、电化学性能测试所表现出来的结果相符合。

表 1 样品比表面积和孔体积

Table1 Sample specific surface area and pore volume		
Sample	BET specific surface area/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Average pore size/nm
LTO	4.4	10.8
LTO@C	10.2	11.6
LTO@porous	20.5	4.1

2.2 电化学性能分析

图 6 为 LTO、LTO@C、LTO@porous-C 复合材料 EIS(交流阻抗)谱。EIS 谱与实轴的交点代表纯 Ohmic 阻抗(R_s), 从高频区到中频区的半圆代表电极的电荷转移阻抗(R_{ct}), 而低频区的斜线代表 Warburg 阻抗(Z_w), 这与电极材料中锂离子的扩散行为有关。从图 6 可以看出: R_s 的值相差不大, 而三者的 R_{ct}

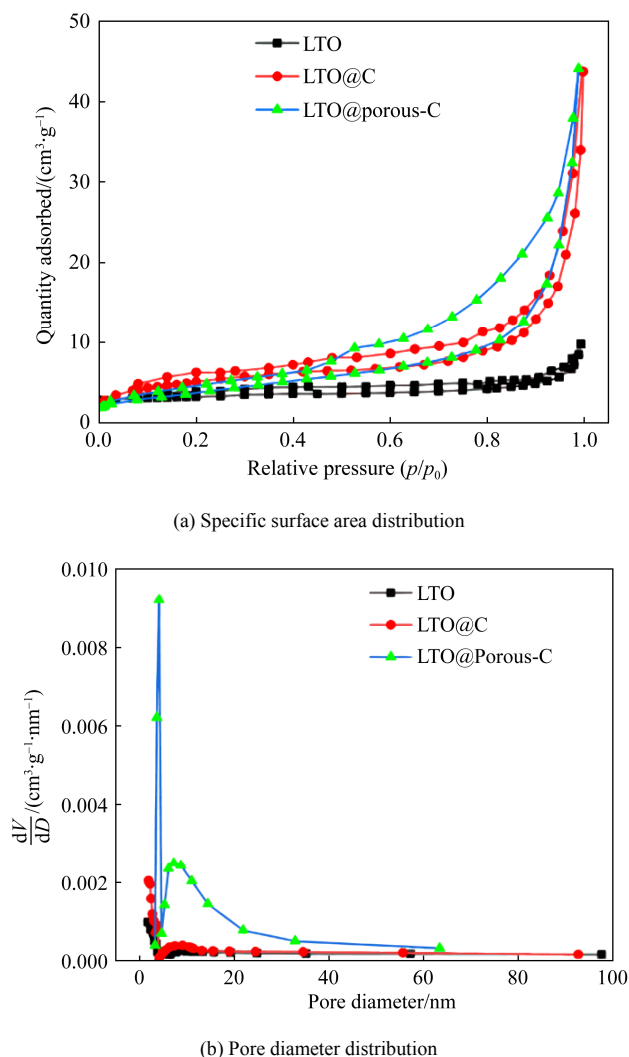


图5 LTO、LTO@C、LTO@porous-C 复合材料比表面积与孔径分布

Fig. 5 Specific surface area distribution and pore diameter distribution of LTO, LTO@C and LTO@porous-C composite

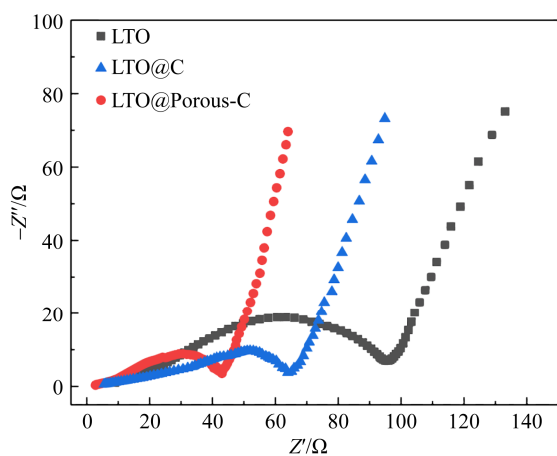


图6 纯 LTO、Li₄Ti₅O₁₂@C、LTO@porous-C 复合材料 EIS (交流阻抗)谱

Fig. 6 EIS (AC impedance) spectra of LTO, LTO@C, LTO@porous-C composites

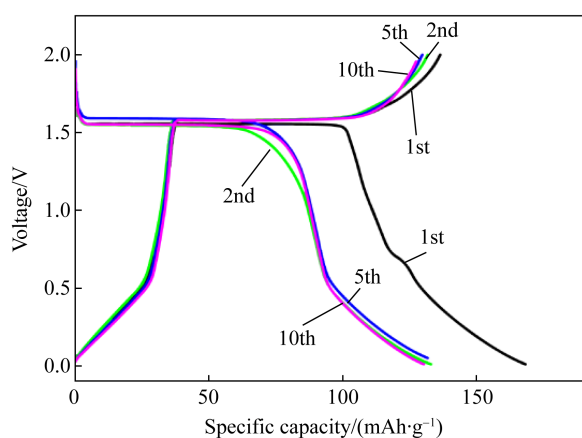
有较大差异; LTO 的 R_{ct} 值为 95.2Ω , LTO@C 复合材料的 R_{ct} 值为 64.4Ω , 而 LTO@porous-C 复合材料的 R_{ct} 值为 43.3Ω 。这表明 LTO@porous-C 复合材料的锂离子迁移电阻和电荷传递电阻均小于纯 LTO 和 LTO@C 复合材料,说明离子传输速率远高于纯 LTO 和 LTO@C 复合材料。LTO@porous-C 复合材料中的碳可以形成良好的 3D 导电网络,连接内部的 LTO 纳米颗粒,为电子在电极材料中快速输运提供了通道;同时大量的孔洞缩短了锂离子的传输路径,加快了锂离子的嵌入与脱出,使其具有良好的充放电性能和较高的倍率性能。

图 7 为 LTO、LTO@C、LTO@porous-C 复合材料在放电速率为 $0.5 C$ 下的第 1、2、5、10 周的充放电曲线。其首次循环的放电比容量依次为 169、225、363 mAh/g; 首次循环的充电比容量为 137、198、253 mAh/g; 首次库伦效率依次为 81.1%、88%、69.7%,说明 LTO@porous-C 复合材料具有比其他比例的复合材料更高的可逆容量;首次充放电库伦效率中,可以看出,加入 KOH 进行活化后,库伦效率减小,说明 KOH 活化后的材料中孔洞增多,缩短了离子进出路径,但同时也增大了 SEI 膜形成的概率。第 2 周放电比容量依次为 133、205、251 mAh/g; 第 2 周充电比容量依次为 131、188、230 mAh/g; 库伦效率分别为 98%、92%、91%,可以看出库伦效率对比趋势也与第一周情况相同。加入 KOH 进行活化后,提高材料比容量的同时也形成了 SEI 膜,导致不可逆容量的衰减。

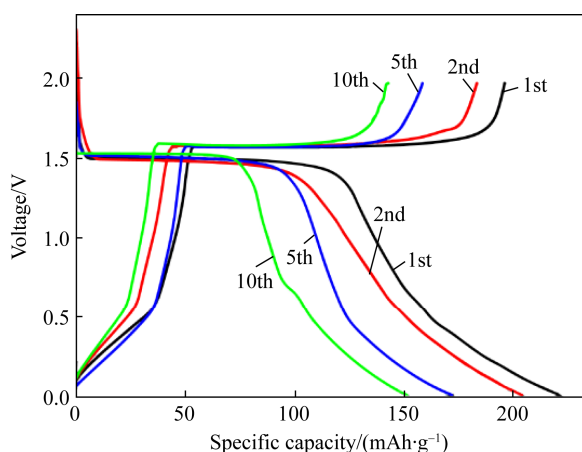
图 8 为 LTO、LTO@C、LTO@porous-C 复合材料在不同放电速率下循环 200 周的循环性能曲线。在 $0.5 C$, $3 C$, $5 C$, $10 C$, $0.5 C$ 放电速率下,各循环 40 周。LTO 在不同放电速率下的平均放电比容量分别为 151、99、91、75、143 mAh/g, LTO@C 在不同放电速率下的平均放电比容量分别为 181、149、128、110、174 mAh/g。其中放电比容量最好的为 LTO@porous-C 复合材料。在不同放电速率下的平均放电比容量分别为 226、190、168、160、221 mAh/g,经 200 周循环后,在 $0.5 C$ 的容量保持率为 97.7%, LTO@C 的容量保持率为 96.1%,纯 LTO 的容量保持率为 94.7%, LTO@porous-C 复合材料比纯 LTO 的倍率性能提高了超 1.5 倍。

与纯 LTO 相比, LTO@C 复合材料虽表现出良好的倍率性能,但在较大放电速率下,其循环稳定性明显降低,这是因为在大放电速率下,电极产生了极化现象,阻碍了 Li^+ 进出 LTO 的扩散路径,而

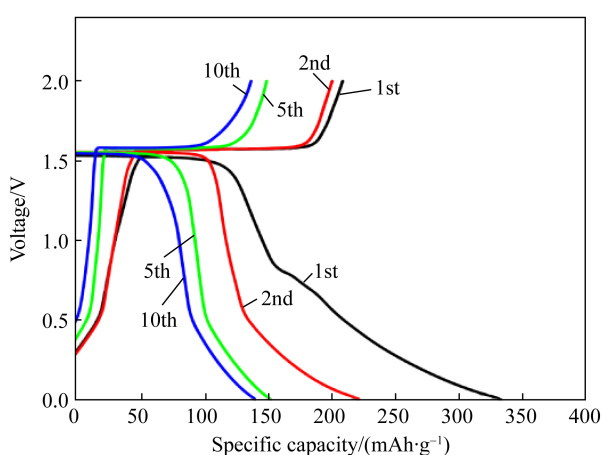
LTO@C 用 KOH 活化处理后, LTO@porous-C 复合材料表面有明显的孔洞, 提高了锂离子传输的效率, 使其倍率性能和放电比容量都显著提高。



(a)



(b)



(c)

图 7 (a) LTO、(b) LTO@C、(c) LTO@porous-C 复合材料的充放电曲线

Fig. 7 Charging-discharge curves of (a) LTO, (b) LTO@C, (c) LTO@porous-C composite

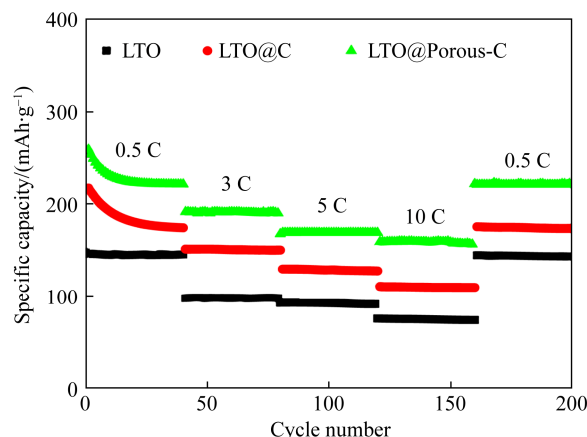


图 8 LTO、LTO@C、LTO@porous-C 复合材料在不同放电速率下的循环性能曲线

Fig. 8 Cyclic properties of LTO, LTO@C and LTO@porous-C composites at different discharge rates

图 9 为 LTO、LTO@C、LTO@porous-C 复合材料在 0.5C 的放电速率下循环 200 周的循环性能曲线与 Coulombic 效率对比。从图 9 可以看出: LTO@C 复合材料前 40 周放电比容量逐渐降低, 这是放电过程中产生 SEI 膜所致, 40 周以后, 它的放电比容量趋于稳定状态; LTO@porous-C 复合材料在 10 周左右放电比容量就趋于稳定状态, 这是由于材料多孔的结构为 Li^+ 进出钛酸锂提供了良好的路径, 提高了其循环稳定性能。另外, LTO@porous-C 复合材料在循环 200 周后的放电比容量为 251 mAh/g (纯 LTO 的比容量为 143 mAh/g), 放电比容量提高了近 1 倍, 并且 LTO@porous-C 复合材料的库伦效

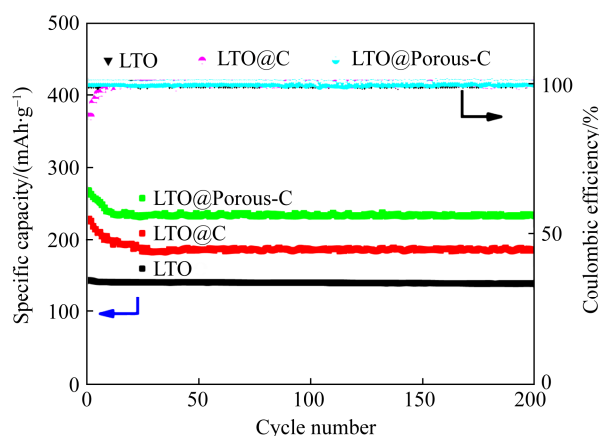


图 9 LTO、LTO@C、LTO@porous-C 复合材料在 0.5 C 放电速率下的循环性能与 Coulombic 效率曲线

Fig. 9 Cyclic properties and Coulombic efficiency of LTO, LTO@C and LTO@porous-C composites at 0.5 C discharge rates

率保持在 100%左右,由此可见,多孔碳的加入和经过 KOH 活化后,明显提高了 LTO 的放电比容量,并保持了钛酸锂优异的循环稳定性,这是因为碳包覆在 LTO 表面构建了导电网络,有利于电子的传输,均匀的腐蚀孔洞为锂离子扩散提供离子通道,加快锂离子的嵌入与脱出。

3 结论

1) 钛酸锂完全被包覆在多孔碳层中,并且多孔碳层的厚度很薄,分布均匀,碳层的厚度为 (8.5 ± 3.6) nm,在 LTO 和多孔碳层之间还有清晰的导电网络和均匀的孔洞结构,有较大的比表面积。

2) LTO@porous-C 复合材料的首次放电比容量为 363 mAh/g,约为纯 LTO 放电比容量的 2 倍;交流阻抗值降低,约为纯 LTO 的一半;LTO@porous-C 复合材料在循环 200 周后的放电比容量为 251 mAh/g(纯 LTO 的比容量为 143 mAh/g),放电比容量提高了近 1 倍,而且特别是在不同放电速率下进行倍率测试时,其可逆容量比 LTO 提高了超 1.5 倍。

3) LTO@porous-C 复合材料中的碳可以形成良好的 3D 导电网络,连接内部的 LTO 纳米颗粒,为电子在电极材料中快速输运提供了通道;同时大量的孔洞缩短了锂离子的传输路径,加快了锂离子的嵌入与脱出,使其具有良好的充放电性能和较高的倍率性能,较大的比表面积,有利于电解液的渗透,也提高了电荷转移和离子传递的速度,进而提高锂离子电池的电化学性能。

参考文献:

- MAROM R, AMALRAJ S, LEIFER N. A review of advanced and practical lithium battery materials[J]. *J Mater Chem*, 2011, 21: 9938–9954.
- 郭向欣, 黄诗婷, 赵宁, 等. 二次锂空气电池研究的快速发展及其急需解决的关键科学问题[J]. *无机材料学报*, 2014, 29: 113–123.
GUO Xiangxin, HUANG Shiting, ZHAO Ning, et al. *J Inorg Mater (in Chinese)*, 2014, 29: 113–123.
- GIRISHKUMAR G, MCCLOSKEY B, LUNTZ A C, et al. Lithium-air battery promise and challenges[J]. *J Phys Chem Lett*, 2010, 1(14): 2193–2203.
- 严丹林. 锂离子电池电极材料的制备及电化学性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2016.
YAN Danlin. *Synthesis and Performance of electrode materials for Li-ion batteries (in Chinese, dissertation)*. Guangzhou: South China University of Technology, 2016.
- YANG X L, WANG Y, CAO H K, et al. Research progress of high voltage electrolyte for lithium ion battery[J]. *Power Supply Technol*, 2012, 36(8): 1235–1238.
- HUANG S H, WEN Z Y, ZHANG J C, 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(9/10): 851–855.
- YANG Z, CHOI D, KERISIT S, et al. Nanostructures and lithium electrochemical reactivity of lithium titanates and titanium oxides A review[J]. *J Power Sources*, 2009, 192(2): 588–598.
- CHEN C H, VAUGHN Y 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 ($0\leq x\leq 1$) for lithium batteries[J]. *J Electrochem Soc*, 2001, 148(1): A102–A105.
- TAN Y, XUE B. Research progress on lithium titanate as anode material in lithium-ion battery[J]. *J Inorg Mater*, 2018, 33(5): 475–482.
- Park K S, BENAYAD A, KANG D J, et al. Nitridation-driven conductive $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ for lithium ion batteries[J]. *J Am Chem Soc*, 2008, 130(45): 14930–14931.
- CHENG L, LI X L, LIU H J, et al. Carbon-coated $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as a high rate electrode material for Li-ion intercalation[J]. *J Electr Chem Soc*, 2007, 154(7): A692–A697.
- KIM S, ALAUZUN J G, LOUVAIN N, et al. Alginate acid aqua gel as a template and carbon source in the synthesis of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ nanocomposites for application as anodes in Li-ion batteries[J]. *RSC Adv*, 2018, 57(8): 32558–32564.
- ZHU J, ZHANG Y. Hydrothermal synthesis of $\text{Li}_{4-x}\text{Na}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and $\text{Li}_{4-x}\text{Na}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{graphene}$ composites as anode materials for lithium-ion batteries[J]. *MATEC Web of Conferences*, 2016, 65: 02008.
- LI X Y. Study on preparation and Doping Modification of Lithium Titanate (Dissertation, in Chinese). Guizhou: Guizhou University, 2019.
- ARIYOSHI K, OHZUKU T. Conceptual design for 12 V “lead-free” accumulators for automobile and stationary applications[J]. *J Power Sources*, 2007, 174(2): 1258–1262.
- 王鸣, 黄俊涛, 程丽丽, 等. 锂离子电池负极材料 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 合成与改性的研究进展[J]. *功能材料*, 2020(3): 03047.
WANG M, HUANG J T, CHENG L L, et al. *Funct Mater (in Chinese)*, 2020(3): 03047.
- YU Q, HUANG H, CHEN R, et al. Synthesis of CuO nano walnuts and nanoribbons from aqueous solution and their catalytic and electrochemical properties[J]. *Nanoscale*, 2012, 4(8): 2613–2620.
- BABU B V, BABU K V, AREGAI G T, et al. Structural and electrical properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material for lithium-ion batteries[J]. *Results Phys*, 2018(9): 284–289.
- LI Y, ZHAO H L, TIAN Z H, et al. Heat treatment effect on electrochemical properties of spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [J]. *Rare Metals*, 2008, 27(2): 165–169.
- WANG M, ZHANG X M, WANG Y B, et al. Preparation and Electrochemical Performance of Mg^{2+} Doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Anode Materials for Lithium-Ion Batteries[J]. *Mater Sci Forum*, 2019, 960: 238–243.
- CHEN C, ZHANG X, ZHOU Y, et al. Preparation and characterization of nanocrystalline $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ by sol-gel method[J]. *Mater Chem Phys*, 2002, 78(2): 437–441.
- 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]. *Mater Chem Phys*, 2005, 94(2/3): 382–387.
- [23] SHEN L F, 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]. *J Mater Chem*, 2010, 20(33): 6998–7004.
- [24] 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 an anode material for high-rate lithium ion batteries[J]. *Electrochim Acta*, 2009, 54 (26): 6244–6249.
- [25] WANG M, HUANG J T, CHENG L L, et al. Preparation and Electrochemical Performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ @C Composites for Negative Electrode of Lithium-ion Battery[J]. *Mater Reports (in Chinese)*, 2020, 34: 01019.
- [26] LI F Y, MIN Z, JING L, et al. Preparation and electrochemical performance of Mg-doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanoparticles as anode materials for lithium-ion batteries[J]. *Int J Electrochem Sci*, 2015, 10(12): 445–453.
- [27] KANG E, JUNG Y S, KIM G H, et al. Highly improved rate capability for a lithium-ion battery nano- $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ negative electrode via carbon-coated mesoporous uniform pores with a simple self-assembly method [J]. *Adv Funct Mater*, 2011, 21: 4349–4357.
- [28] XIA X, ZHAN J, ZHONG Y, et al. Single-crystalline, metallic TiC nanowires for highly robust and wide-temperature electrochemical energy storage[J]. *Small*, 2017, 13: 6810–6829.
- [29] WANG M H, ISLAM S, SONG J, et al. Carbon-coated rhombohedral $\text{Li}_2\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ nanoflake cathode for Li-ion battery with excellent cycle ability and rate capability[J]. *Chem Phys Lett*, 2017, 681: 44–49.
- [30] BOUKAMP B A, LESH G C, HUGGINS R A. Chem inform abstract: all-solel lithium electrodes with mixed-conductor matrix[J]. *Chem Inform Sdienst*, 1981, 128(4): 125–129.
- [31] CHENG X L, LI H J, LIU H M. Carbon-coated $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as a high rate electrode material for Li-ion intercalation [J]. *J Electrochem Soc*, 2007, 154: A692–A697.
- [32] NUGROHO A, KIM S J, CHUNG K Y, et al. Synthesis of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ in supercritical water for Li-ion batteries: reaction mechanism and high-rate performance[J]. *Electrochim Acta*, 2012, 78: 623–632.