

锂离子电池负极材料 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的半固相法 制备及碳包覆改性

刘金龙, 卢周广*, 任 扬, 朱雅洁, 胡姗姗,
彭 忠, 钱 东, 唐有根

(中南大学 化学化工学院, 化学电源与材料研究所, 湖南 长沙 410083)

摘要: 由半固相法制得锂离子电池负极材料 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 并研究了 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的碳包覆改性. 采用 XRD、SEM、TEM 以及 HRTEM 观察和分析产物的相结构与形貌. 采用恒流充放电、循环伏安法和交流阻抗技术测试了材料的电化学性质. 结果表明, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 因颗粒团聚电化学性能严重下降, 该电极在 0.1C 和 0.5C 首周期放电容量分别为 121.7 和 87.6 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$; 碳包覆 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 材料呈球形分布, 能抑制颗粒团聚, 该电极倍率 < 0.5C 时的放电比容量大于 180 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 超过 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的理论放电比容量 (175 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$); 在 1C、5C 和 10C 倍率下, 其容量仍保持在 136、79.9 和 58.3 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 碳包覆改性材料具有优异的循环寿命和高倍率性能.

关键词: 半固相法; $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; 碳包覆; 锂离子电池

中图分类号: TM912.9

文献标识码: A

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 具有良好的锂离子嵌入/脱出性能, 在锂离子嵌脱过程中其晶胞体积几乎保持不变^[1], 循环稳定性、可逆性及耐过充放性良好. 其理论容量为 175 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 放电平台为 1.55 V (vs. Li^+/Li), 作为锂离子电池负极, 可有效防止金属锂枝晶产生、电解液分解, 提高了锂离子电池的安全性. 另外, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 资源丰富, 无毒环保, 且价格低廉, 有广泛的应用前景.

目前, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的制备方法主要有传统固相法和溶胶凝胶法. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电子电导率低, 高倍率性能差, 限制了其规模化应用. 目前提高 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电子电导率主要有三种方法: 改进合成方法, 制备纳米尺寸的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 颗粒^[2-3]; 加入导电物质^[4-10], 如碳掺杂、碳包覆和聚苯胺包覆; 金属离子掺杂^[11-12].

本文由半固相法制备 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料, 进行碳包覆改性, 该工艺不仅降低了传统固相法的反应温度, 缩短了反应时间, 并可有效地避免产物颗粒团聚, 提高产物的导电性, 大幅改善 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 的

电化学性能.

1 实 验

1.1 材料制备

前驱体 TiO_2 : 参照文献[13]制备. 将钛酸四正丁酯(TBT)溶于丙酮, 通入水蒸气, 磁力搅拌, TBT 水解得乳浊液, 再将乳浊液烘干, 所得沉淀物在 400 $^{\circ}\text{C}$ 下煅烧 2 h 即可.

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$: 按摩尔比 0.82:1 称取 LiOH 和 TiO_2 , 将 LiOH 用极少量蒸馏水溶解, 再加入 TiO_2 , 搅拌过夜, 搁置 12 h, 60 $^{\circ}\text{C}$ 烘干, 得固相物. 固相物在 400 $^{\circ}\text{C}$ 下预烧 4 h, 再升温至 800 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧 4 h, 冷却即可.

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$: 类似上述制备过程, 在 LiOH 溶液加入柠檬酸作碳源, Ar 气保护煅烧即得产物.

1.2 材料的结构分析和形貌表征

使用 X 射线衍射仪(日本理学 D/MAX2550)测试不同条件下制备的材料, Cu 靶, K_{α} 射线源, 管压 40 kV, 管流 250 mA, 步长 0.02 $^{\circ}$, 扫描范围 $2\theta =$

$10^{\circ} \sim 85^{\circ}$. 使用 SEM(JEOL-820 型, 日本) 和 TEM (JEM-2100F 型, 日本) 观察材料几何形貌, 测试材料颗粒尺寸与粒径分布.

1.3 电化学测试

将 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 或 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 、乙炔黑和 PVDF 按 70: 20: 10 (by mass) 比混合, 玛瑙研钵研磨 30 min, 滴入适量的 N-甲基吡啶烷酮(NMP), 研磨混浆. 将混浆均匀涂布于洁净铜箔上, 60°C 下真空干燥 5 h, 然后在压片机上压实, 接着切成 14 mm 极片, 将极片真空干燥 (110°C , 10 h), 在 20 MPa 下压成电极片. 该电极片与高纯锂片电极、聚丙烯微孔隔膜、 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{LiPF}_6$ /碳酸乙烯酯(EC) + 碳酸二乙酯(DEC) (1:1, by volume) 在充满 Ar 气的扣式电池封口箱 (德国 Mbraun) 组装成 CR2016 型扣式电池.

使用 LANDCT2001A 型蓝电电池测试系统 (武汉金诺电子有限公司) 测试电池恒电流充放电曲线 (电压范围 $1.0 \sim 3.0\text{ V}$ (vs. Li^{+}/Li)).

使用 CHI660D 型电化学工作站测试扣式电池循环伏安曲线 (扫速 $0.1\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 电压范围 $1.0 \sim 3.0\text{ V}$ (vs. Li^{+}/Li)) 和电极交流阻抗 (频率范围 $0.01 \sim 100\text{ kHz}$, 振幅 5 mV).

2 结果与讨论

2.1 结构和形貌分析

图 1 为 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 样品的 X 射线衍射谱图. 从图可以看出, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 样品的主要衍射峰均出现于 18.3° 、 35.5° 、 43.2° 、 47.3° 、 57.2° 、 62.8° 、 66.0° 和 79.3° ,

与尖晶石结构 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的标准衍射峰 (JCPDS No. 49-0207) 相符. 其峰形尖锐, 表明产物为高结晶度的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品的 XRD 谱图呈现一些杂峰, 相应的物相为 Li_2TiO_3 (JCPDS No. 33-0831). $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 样品的 XRD 谱图中也有几个杂质峰, 对应于金红石型 TiO_2 (JCPDS No. 65-0190), 与文献 [7] 报道一致. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 样品的 X 射线衍射谱图没有碳衍射峰, 可能因其含量甚低 ($<7\%$), 或为无定形碳. 据 Scherrer 公式估算 (最大衍射峰), $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 的晶粒尺寸约 47 nm.

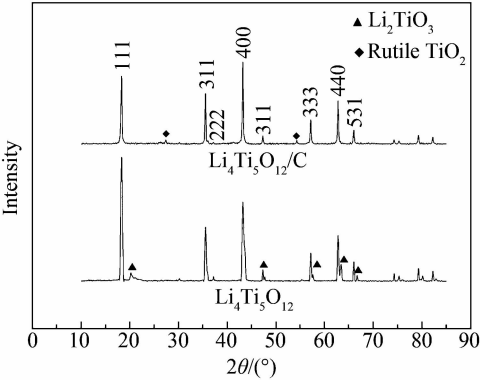


图 1 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 样品的 XRD 谱图
Fig. 1 XRD patterns of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$

前驱体 TiO_2 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 的 SEM 照片如图 2 所示. 从图 2 可以看出, 前驱体 TiO_2 主要为球形颗粒, 其表面较粗糙, 粒径尺寸 $0.1 \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ (A、A'). $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品表面光滑, 呈形状各异的砾石状颗粒, 粒径尺寸为 $0.3 \sim 1\text{ }\mu\text{m}$, 有较严重

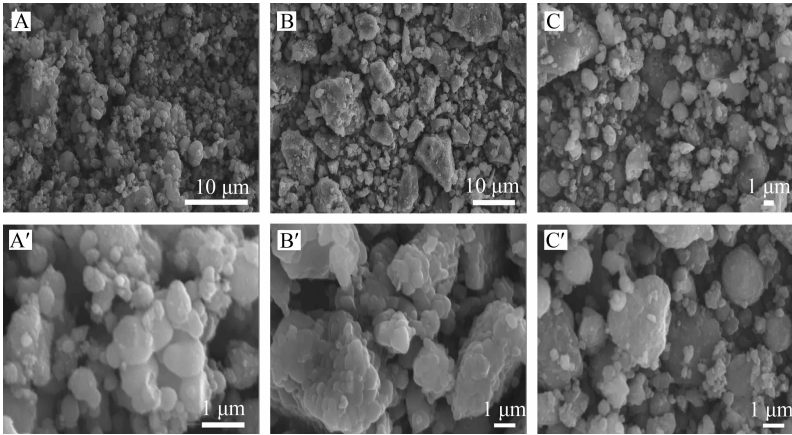


图 2 前驱体 TiO_2 (A、A')、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (B、B') 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ (C、C') 样品的 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of TiO_2 precursor (A, A'), $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (B, B') and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ (C, C')

的团聚,前驱体经煅烧其结构发生坍塌,样品颗粒还有 2 ~ 10 μm 的不规则团聚体 (B、B')。碳包覆 Li₄Ti₅O₁₂/C 样品绝大部分颗粒呈球形分布,表面较粗糙,粒径尺寸 0.3 ~ 2 μm,仍保持前驱体 TiO₂ 的球形形貌,柠檬酸碳化后形成的碳层既防止前驱体 TiO₂ 微球体结构的坍塌,又抑制球形颗粒间的团聚 (C、C')。

图 3 为 Li₄Ti₅O₁₂/C 的 TEM 和 HRTEM 照片。可以看出, Li₄Ti₅O₁₂/C 颗粒由棱角分明的小晶粒构成,晶粒粒径 50 nm,与据 Scherrer 公式估算的结果相符 (图 3A、A'、A'')。从图 3B 可清晰地观察到 Li₄Ti₅O₁₂ 的晶格,晶格间距为 0.49 nm,晶格取向规则,晶体生长完好,晶体边缘包覆了一层碳 (图 3A'' 中箭头所示),厚度约为 1 ~ 2 nm。

2.2 电化学性能

图 4 给出 Li₄Ti₅O₁₂ 电极 0.1C 和 0.5C 首周期

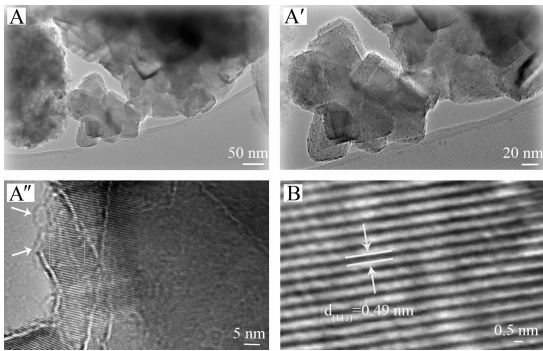


图 3 Li₄Ti₅O₁₂/C 样品的 TEM (A、A'、A'') 和 HRTEM (B) 照片

Fig. 3 TEM (A, A', A'') and HRTEM (B) images of Li₄Ti₅O₁₂/C

充放电曲线。由图可知, Li₄Ti₅O₁₂ 电极 0.1C 和 0.5C 首周期放电比容量分别为 121.7 和 87.6 mAh·g⁻¹, 放电平台 1.55 V (vs. Li⁺/Li) 左右。倍率增加,其放电容量迅速下降,这可能因 Li₄Ti₅O₁₂ 颗粒团聚较严重, Li⁺ 增加扩散距离,活性物质与电解液的接触面积减小,阻碍了 Li⁺ 的快速传输。

Li₄Ti₅O₁₂ 电极 0.1C 和 0.5C 循环寿命曲线如图 5 所示。由图可见, 0.1C 10 周期循环, Li₄Ti₅O₁₂ 电极放电比容量保持于 119.6 mAh·g⁻¹, 几乎无衰减,有良好的循环稳定性; 0.5C 10 周期循环, 放电比容量急剧衰减至 32.5 mAh·g⁻¹, 倍率性能较差; 经 0.1C 和 0.5C 10 周期循环后, 又调回 0.1C 倍率, 其放电比容量仍有 118.4 mAh·g⁻¹, 基本可恢复原放电比容量。

Li₄Ti₅O₁₂/C 电极 0.1C ~ 10C 倍率首周期充放电曲线如图 6 所示。由图 6 可知, 该电极 0.1C、

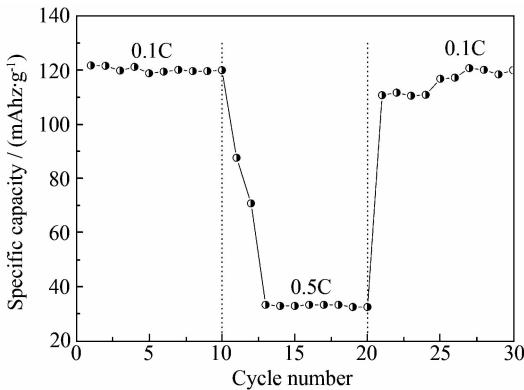


图 5 Li₄Ti₅O₁₂ 电极 0.1C 和 0.5C 的循环寿命曲线
Fig. 5 Cycling performance of Li₄Ti₅O₁₂ electrode at 0.1 C and 0.5C

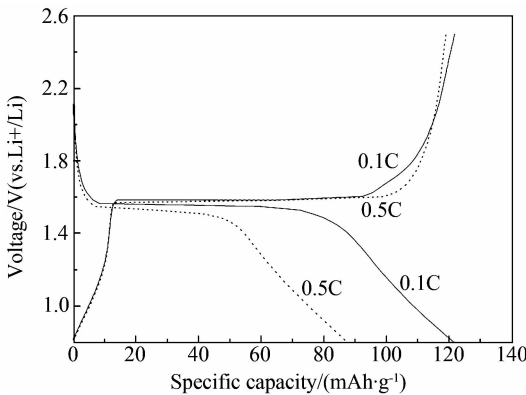


图 4 Li₄Ti₅O₁₂ 电极 0.1C 和 0.5C 首周期充放电曲线
Fig. 4 First charge-discharge curves of Li₄Ti₅O₁₂ electrode at 0.1C and 0.5C

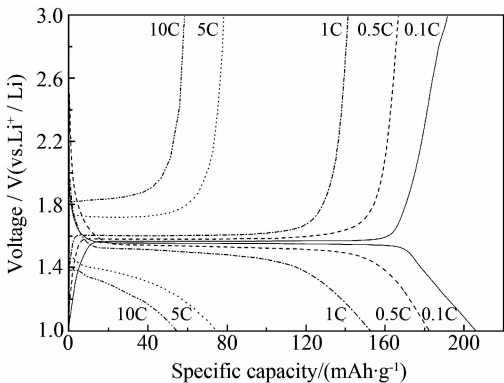


图 6 Li₄Ti₅O₁₂/C 电极不同倍率首周期充放电曲线
Fig. 6 First charge-discharge curves of Li₄Ti₅O₁₂/C electrode at different rates

0.5C、1C、5C 和 10C 首周期放电比容量分别为 206.1、182.4、136.79.9 和 58.3 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$;当倍率 $<1\text{C}$ 时,1.5~1.6 V 间曲线有一段很宽的充放电平台,放电平台非常接近 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的可逆氧化还原电位(1.55 V),碳包覆 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 电极极化很小;5C 和 10C 时,其放电平台显著下降至 1.4 V 和 1.3 V,电极极化随电流密度升高而逐渐增大。

图 7 为 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 电极不同倍率下循环寿命曲线。由图可知, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 电极在 0.1C、0.5C、1C、5C 和 10C 依次 10 周期循环,放电比容量分别为 191.8、180.6、137.2、83.1 和 57.9 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。低倍率下 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 电极有优异的循环寿命,其比容量超过 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的理论容量 175 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,5C 和 10C 其放电比容量随充放电周期循环缓慢增加,这可能是在循环过程中 Li^+ 的迁移孔道逐步被疏通。与 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电极相比, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 电极放电比容量有极大提高,倍率性能也得到显著改善,柠檬酸碳化形成的碳包覆层构成碳网络,有效地抑制了前驱体微球体间的团聚,加大了电解液与电极间的接触面积,减小了 Li^+ 扩散路径。同时,碳网络为电子传递提供了通道,增加了 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的电子导电性,更有利于大电流充放电。

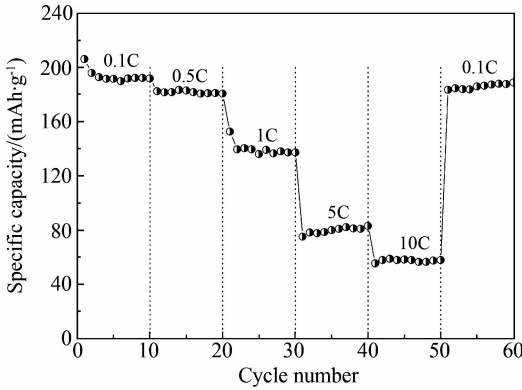


图 7 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 样品不同倍率下的循环寿命曲线
Fig. 7 Cycling performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ electrode at different rates

2.3 循环伏安曲线和交流阻抗谱图

图 8 为 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 电极的循环伏安曲线。从图中可看到曲线有 1 个氧化峰和 2 个还原峰,1.45~1.75 V 区间对应 $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ 的氧化还原峰^[7],而 1.43 V 附近的还原峰应属金红石型 TiO_2 的还原。充放电前,曲线呈现十分明显的杂质峰,周期循环

后,杂质峰逐渐减弱直至基本消失。因金红石型 TiO_2 的可逆嵌脱性能较差,周期循环过程中, Li^+ 嵌入 TiO_2 后不能可逆脱出,致使杂质 TiO_2 “失活”。该电极还原峰小于氧化峰, Li^+ 难以快速地嵌入到电极,材料孔道未充分疏通。随着周期循环,其氧化峰与还原峰的比值($I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}}$)由首周期循环 2.8 降至 11 周期循环 2.4。电极极化度不断降低,材料孔道也逐步疏通。

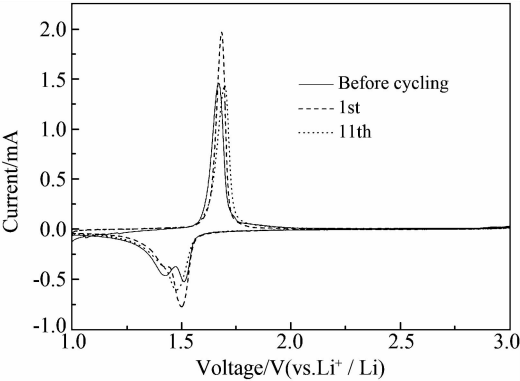


图 8 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 电极在扫速为 $0.1\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的循环伏安曲线
Fig. 8 Cyclic voltammograms of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ electrode at a scanning rate of $0.1\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

图 9 为 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 电极的交流阻抗谱图。从图可以看出,电极的 Nyquist 曲线均由高频区的半圆弧和中低频区的斜线组成。高频区半圆弧表示电荷转移阻抗及电极/溶液界面的双电层电容;中低频区的斜线为 Li^+ 扩散的 Warburg 阻抗。与 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电极相比, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 电极的

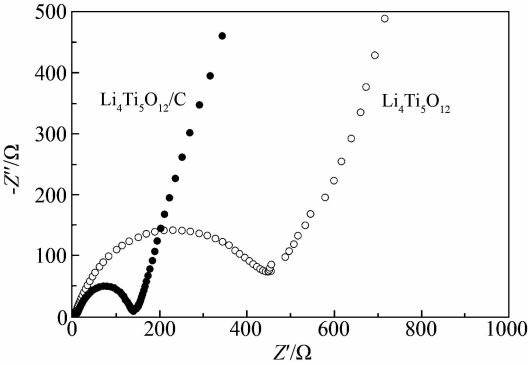


图 9 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 电极的交流阻抗谱图
Fig. 9 Impedance spectra of the as-prepared $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ electrodes

高频区半圆弧明显较小,包覆电极电荷转移阻抗大大减小,而中低频区的斜线斜率较大,表明其 Warburg 阻抗较小. 由此可见,碳包覆改性能够有效地提高 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料的导电性.

3 结 论

半固相法制备的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 其材料结晶性好, 但颗粒团聚较严重. 该电极首周期放电比容量 $121.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 但倍率性能较差, 0.5C 下其比容量仅 $32.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. 以柠檬酸作碳源制得的碳包覆 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 材料颗粒呈球形, 粒径分布较均匀, 结晶性好, 有很高的比容量和优异的循环寿命. 0.1C 下 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 电极首周期放电比容量达 $206.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 0.5C 下其比容量均大于 $180 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 超过理论值 $175 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 1C 、 5C 和 10C 下其比容量分别为 136 、 79.9 和 $58.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 具有良好的高倍率性能, 有望用作锂离子电池负极并付之应用.

参考文献 (References):

- [1] Ohzuku T, Ueda A, Yamamoto N. Zero-strain insertion material of $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ for rechargeable lithium cells [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1995, 142(5): 1431-1435.
- [2] Kim D H, Ahn Y S, Kim J. Polyol-mediated synthesis of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanoparticle and its electrochemical properties [J]. *Electrochemistry Communications*, 2005, 7(12): 1340-1344.
- [3] Li J R, Tang Z L, Zhang Z T. Controllable formation and electrochemical properties of one-dimensional nanostructured spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [J]. *Electrochemistry Communications*, 2005, 7(9): 894-899.
- [4] Gao J, Ying J R, Jiang C Y, et al. High-density spherical $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ anode material with good rate capacity for lithium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 166(1): 255-259.
- [5] Zhu N, Liu W, Xue M Q, et al. Graphene as a conductive additive to enhance the high-rate capabilities of electrospun $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ for lithium-ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(20): 5813-5818.
- [6] Li X, Qu M Z, Yu Z L. Preparation and electrochemical performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /graphitized carbon nanotubes composite [J]. *Solid State Ionics*, 2010, 181(13/14): 635-639.
- [7] Wang J, Liu X M, Yang H, et al. Characterization and electrochemical properties of carbon-coated $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ prepared by a citric acid sol-gel method[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509(3): 712-718.
- [8] Shen L F, Yuan C Z, Luo H J, et al. In situ growth of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ on multi-walled carbon nanotubes: Novel coaxial nanocalces for high rate lithium ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(3): 761-767.
- [9] He Z Q(何则强), Xiong L Z(熊利芝), Chen S(陈上), et al. Synthesis and characterization of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -polyaniline composites[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry (无机化学学报)*, 2007, 23(8): 1382-1386.
- [10] Cai R, Yu X, Liu X Q, et al. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Sn}$ composite anodes for lithium-ion batteries: Synthesis and electrochemical performance [J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(S1): 8244-8250.
- [11] Tian B B, Xiang H F, Zhang L, et al. Niobium doped lithium titanate as a high rate anode material for Li-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(19): 5453-5458.
- [12] Wang D, Xu H Y, Gu M, et al. $\text{Li}_2\text{CuTi}_3\text{O}_8\text{-Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ double spinel anode material with improved rate performance for Li-ion batteries [J]. *Electrochemistry Communications*, 2009, 11(1): 50-53.
- [13] Wang J, Zhou Y K, Hu Y Y, et al. Facile synthesis of nanocrystalline TiO_2 mesoporous microspheres for lithium-ion batteries [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(5): 2529-2536.

Preparation and Modification of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries

LIU Jin-long, LU Zhou-guang^{*}, REN Yang, ZHU Ya-jie, HU Shan-shan,

PENG Zhong, Qian Dong, Tang You-gen

(*Institute of Chemical Power Sources & Materials, College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China*)

Abstract: Anode material $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ for lithium-ion batteries was successfully prepared using half-solid-state method. Furthermore, carbon coating modification of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ was also carried out. The phase structure and morphology were analyzed by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and high resolution transmission electron microscopy (HRTEM). The electrochemical properties were investigated by constant current discharge-charge tests, cyclic voltammetry and electrochemical impedance techniques. The results indicated that the electrochemical performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ without modification declined seriously due to the aggregation of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ particles. The initial discharge capacities were only $121.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at a rate of 0.1C and $87.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at a rate of 0.5C. By means of carbon coating modification, the as-synthesized composite $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ kept the spherical morphology and showed no pronounced aggregation. At the charge-discharge rates less than 0.5C, the special capacities of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ were always larger than $180 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ during cycling, exceeding the theoretical capacity of $175 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ for $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Moreover, the modified product exhibited high rate capacities of 136, 79.9 and $58.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at 1C, 5C and 10C, respectively. All these results indicated that the carbon coating modification greatly enhanced the electrochemical performance of the product, which displayed excellent cycling stability as well as high rate performance.

Key words: half-solid-state method; $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; carbon coating; lithium-ion battery