

相对较高Cl掺杂对Li₄Ti₅O₁₂负极材料的电化学性能的影响

吴逸秋, 王影*, 张文龙, 汪鹏程, 董浩, 和保佳

上海工程技术大学机械与汽车工程学院, 上海

收稿日期: 2023年1月27日; 录用日期: 2023年2月17日; 发布日期: 2023年2月28日

摘要

本研究通过固相法合成了少量Cl掺杂样品(Cl-LTO-1:80, 1:80为LiCl与LTO质量比)和相对较高Cl掺杂样品(Cl-LTO-1:16)。X射线衍射(XRD)表明, 掺杂Cl不会改变立方尖晶石钛酸锂的结构, 并检测到Li₂O的存在。使用循环伏安法(CV)、电化学阻抗谱(EIS)、倍率测试和充放电循环性能测试来表征其电化学性能。结果表明, 所有掺杂样品的放电容量都有所提高。在所有样品中, Cl-LTO-1:16样品的放电容量在不同倍率下(0.2 C, 0.5 C, 1 C, 2 C)最高。在0.2 C倍率下, Cl-LTO-1:16样品的放电容量比原始Li₄Ti₅O₁₂样品高出64%。高掺杂样品的显著改善可归因于Cl-LTO-1:16样品中铜箔和LTO电极材料之间的Li₂O/CuO中间层, 该中间层由铜箔表面自组装的少量CuO和固相法制备过程中产生的Li₂O组成。

关键词

Cl掺杂, 负极材料, 锂离子电池, Li₄Ti₅O₁₂, Li₂O/CuO

Effect of Relatively High Cl-Doping on Electrochemical Properties of Li₄Ti₅O₁₂ Anode Materials

Yiqiu Wu, Ying Wang*, Wenlong Zhang, Pengcheng Wang, Hao Dong, Baojia He

School of Mechanical and Automotive Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai

Received: Jan. 27th, 2023; accepted: Feb. 17th, 2023; published: Feb. 28th, 2023

Abstract

In this study, a weakly doped sample (Cl-LTO-1:80, 1:80 is the mass ratio of LiCl to LTO) and a rel-

*通讯作者。

文章引用: 吴逸秋, 王影, 张文龙, 汪鹏程, 董浩, 和保佳. 相对较高Cl掺杂对Li₄Ti₅O₁₂负极材料的电化学性能的影响[J]. 分析化学进展, 2023, 13(1): 76-84. DOI: 10.12677/aac.2023.131008

tively high doped sample (Cl-LTO-1:16) have been synthesized by the solid-state method. X-Ray Diffraction (XRD) exhibited that Cl-doping did not change the structure of cubic spinel LTO and the existence of Li₂O was detected. Cyclic Voltammetry (CV), Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), rate capability and charge/discharge cycling performance tests were used to characterize their electrochemical properties. The results showed the discharge capacity was improved for all the doped samples. The discharge capacity of the Cl-LTO-1:16 is the highest among all samples at a different rate (0.2 C, 0.5 C, 1 C, 2 C). At the rate of 0.2 C, the discharge capacity of the Cl-LTO-1:16 is elevated to an impressive level of 64% higher than that of pristine Li₄Ti₅O₁₂ anode. The significant improvement of high doped sample can be attributed to a Li₂O/CuO intermediate layer between the copper foil and LTO electrode material in Cl-LTO-1:16, which is composed of a small amount of CuO self-assembled on the surface of copper foil and Li₂O prepared by the solid-state method.

Keywords

Cl-Doping, Anode Materials, Lithium-Ion Battery, Li₄Ti₅O₁₂, Li₂O/CuO

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

尖晶石 Li₄Ti₅O₁₂ (LTO) [1] 是一种很有前景的锂电池负极材料。作为一种“零应变”插入材料，LTO 在 Li⁺嵌入/脱出过程中只有 0.3% 的体积变化。此外，LTO 的充放电平台(1.55 V, 对 Li⁺/Li 电位)高于电解质溶剂的还原电位，这不仅阻止了固体电解质界面(SEI)的形成，而且也使得难以形成锂枝晶[2] [3]。这不仅改善了电化学性能，还使得电池的应用更加安全。然而，钛酸锂负极材料的理论比容量低、导电性差，限制了其在工业上的应用[4]。为此，研究人员提供了许多解决方案，如金属阳离子掺杂(Ca²⁺ [5] [6]、Zr⁴⁺ [7]、Al³⁺ [8]、La³⁺ [9] 等)、非金属阴离子掺杂(F⁻ [10] [11]、N⁻ [12]、Br⁻ [13] 等)、共掺杂(Mg/La [14]、Mg/Zr [15]、Na/Nb [16] 等)、表面涂层(Carbon [17]、TiN [18]、AlF₃ [19]、Li₃PO₄ [20]、ZnO [21] 等)和各种复合材料的开发(RGO [22]、Ag [23]、CNT [24]、金属氧化物[25]等)。

离子掺杂策略是提高 LTO 导电性的有效方法，关于在锂或钛位置掺杂金属离子的报道很多。与金属阳离子掺杂相比，在氧位掺杂非金属阴离子(尤其是 Cl 掺杂)的报道较少。2012 年，Huang 等人[26]制备了 Li₄Ti₅O_{12-x}Cl_x (x = 0.1、0.2 和 0.3)，将 Cl 掺杂到 LTO 中。其中，Li₄Ti₅O_{11.8}Cl_{0.2} 样品在 0.5 C 倍率下的放电容量为 148.7 mAh g⁻¹，比原始 Li₄Ti₅O₁₂ (129.8 mAh g⁻¹) 的放电容量高出了 14.56%。在 2020 年，Salvatore 和他的同事[27]报告称，在氧位掺杂 Cl 有效地提高了锂离子/电子电导率，并将循环容量提高了 12%，他们探索了为什么掺杂 Cl 会提高 Cl-LTO 电极的性能。其原因如下：1) 与 O²⁻ 相比，Cl⁻ 具有更大的粒径，可以拓宽离子通道，从而提高离子电导率。2) Cl⁻ 替代 Li₄Ti₅O₁₂ 中的 O²⁻。作为电荷损失的补偿，Ti⁴⁺ 被还原为 Ti³⁺，这增加了轨道中电子的浓度，从而提高了电子电导率。

目前，关于氯掺杂钛酸锂的报道很少，而且在现有的研究[26] [27] 中，Cl 掺杂量仍然保持在一个较小的范围内，容量提升也很有限。在本研究中，通过增加 Cl 的掺杂量来探索掺杂了相对大量 Cl 的 LTO 电极的电化学性能，通过固相法制备了在 LTO 中掺杂少量 Cl 的样品(Cl-LTO-1:80, 1:80 是 LiCl 和 LTO 的质量比)和在 LTO 中掺杂相对大量 Cl 的样品(Cl-LTO-1:16, 1:16 是 LiCl 和 LTO 质量比)。对于 Cl-LTO-1:16 样品，在固态法制备 Cl-LTO 粉末的过程中，生成了 Li₂O，在随后的电极制备过程中，少量 CuO 原位自组装在铜

箔表面，然后在 LTO 电极材料和铜箔之间形成 $\text{Li}_2\text{O}/\text{CuO}$ 中间层。通过与 Cl-LTO-1:80 样品的比较，讨论了 $\text{Li}_2\text{O}/\text{CuO}$ 中间层对容量提高的影响，对 Cl-LTO-1:16 样品的结构、形貌和电化学性能也进行了研究。

2. 实验

2.1. Cl-LTO-1:80 和 Cl-LTO-1:16 样品的制备

首先，将 LiCl (99%，Adamas-beta，中国)和 LTO 粉末(PLB-H5，天城河，中国)在重量比为 1:16 和 1:80 的研钵中研磨 1 小时，以制备两种前驱体粉末(Cl-LTO-1:80 和 Cl-LTO-1:16)。其次，将前驱体粉末在 610°C (氯化锂熔点)下均匀加热 1 小时，并在充满流通氩气的管式炉中于 700°C 加热 3 小时，然后在氩气保护下自然冷却至室温。然后，将合成样品与 PVDF (AR, SCRC, 中国)和 Super P (40 nm, TIMCAL, 瑞士)按 8:1:1 的质量比倒入 N-甲基吡咯烷酮溶剂中，并在磁力搅拌器中以 800 rpm 搅拌 6 小时，将搅拌均匀分散的浆料用涂布试验机涂覆到铜箔上，涂覆厚度为 $200 \mu\text{m}$ 。接下来，在 100°C 的电热干燥箱中干燥电极 2 小时，直到电极表面没有明显的流动性溶液。然后，将电极放在 110°C 的真空烘箱中干燥 24 小时。最后，先用直径 15.6 mm 圆形冲子对完全干燥的电极进行切片，再对电极片进行称重和测试。

2.2. 结构和形貌表征

用型号为 S-4800 的冷场发射扫描电镜(Hitachi, 日本)观察电极的形貌。采用使用 X Perp PRO 型 X 射线衍射仪对电极样品的相组成和晶体结构进行了表征， $\text{Cu-K}\alpha$ ，样本扫描范围为 10° 到 90° ，扫描速率 0.03 min^{-1} 。

2.3. 电化学测试

本实验采用扣式电池测量了氯掺杂钛酸锂复合电极的电化学性能。正极采用 Cl-LTO 电极和原始 LTO 电极，负极采用锂箔。使用聚丙烯薄膜(Celgard 2400)作为隔膜。扣式电池在充满氩气的手套箱中组装。在 LAND 电池测试系统中，以 0.2 C、0.5 C、1 C、2 C 和 1 C 的倍率在 1 至 3 V 之间进行充电/放电测试。在 LAND 电池测试系统中，以 0.1C 的速率在 1 至 3 V 之间进行 10 次循环的充放电循环性能，再以 1 C 的速率进行 90 次循环。在电化学工作站(CHI660E, 上海晨华，中国)上，以 0.1 mV/s 的扫描速度进行循环伏安(CV)，电压范围为 1.0 V ~ 3.0 V 。电化学阻抗谱(EIS)测试也在电化学工作站上进行，交流扰动信号的振幅为 10 mV ，频率范围为 0.01 ~ 10^5 Hz 。

3. 结果与讨论

3.1. 结构和形貌分析

图 1(a)为原始 LTO, Cl-LTO-1:80 和 Cl-LTO-1:16 样品的 XRD 图。其中，在 18.4° 、 35.6° 、 37.1° 、 43.3° 、 47.4° 、 57.2° 、 62.8° 、 66.1° 、 74.3° 、 75.4° 和 79.4° 处的衍射峰对应于具有 $\text{FD}-3\text{m}$ 空间群的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的立方尖晶石结构。 43.3° 、 50.4° 和 74.1° 处的衍射峰对应于铜箔的(111)、(200)和(220)晶面。 32.9° 处的衍射峰不明显。根据相关文献[28]，它对应于 Li_2O 的晶面(111)。推测 LiCl 分解为 Li^+ 和 Cl^- ，其中 Cl^- 取代了 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 中的部分 O^{2-} ，被取代的部分 O^{2-} 于 LiCl 分解出的 Li^+ 结合产生 Li_2O 。掺杂 Cl 的样品与原始 LTO 样品的 XRD 谱图基本一致，这证明掺杂 Cl 不会改变立方尖晶石钛酸锂的结构。从图 1(b)可以看出，与原始 LTO 样品相比，Cl-LTO-1:80 和 Cl-LTO-1:16 样品中对应钛酸锂的衍射峰略有左移，并且随着掺杂量的增加，偏移量增加，这表明 Cl 成功掺杂进了钛酸锂内并且对钛酸锂晶格参数产生影响。XRD 拟合结果也可以证明这一点。结果表明，随着掺杂量的增加，晶格参数从 Pristine LTO 的 8.3222 增加到 Cl-LTO-1:80 的 8.3297 ，再增加到 Cl/LTO-1:16 的 8.532 。这是因为 Cl^- (167 pm)的半径大于 O^{2-} (140 pm)。一般来说，掺

杂 Cl 可能会影响 LTO 的内部晶体结构, 但不会改变 LTO 的结构。图 2 中的 SEM 图像也证实了这一点。与原始 LTO 相比, Cl 掺杂样品的形貌仍然是立方尖晶石结构, 并且粒径几乎没有变化(约 3 μm ~10 μm)。但粒子有一定程度的团聚, 粒子钝化轻微, 一些小的 Li₂O 粒子均匀分布在粒子表面。

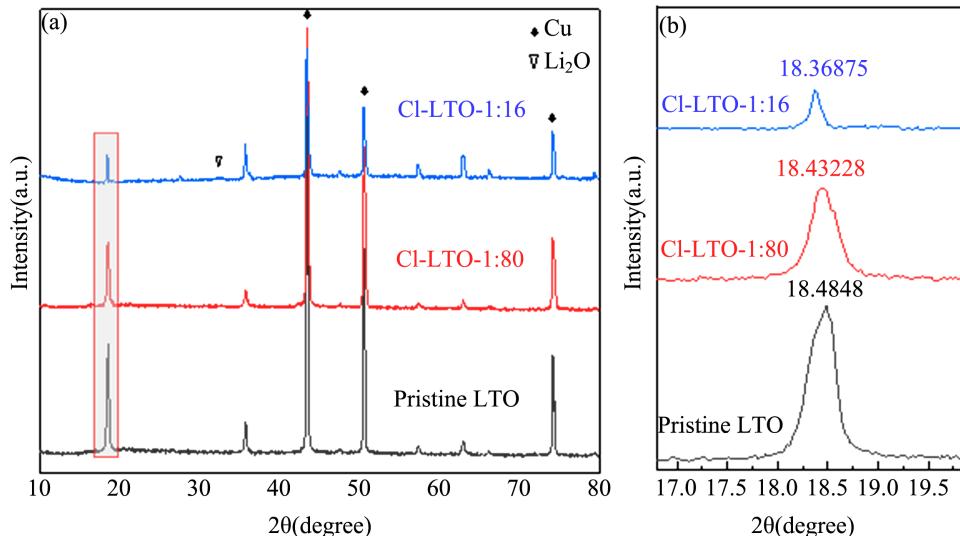


Figure 1. (a) XRD patterns of pristine LTO, Cl-LTO-1:80 and Cl-LTO-1:16; (b) Magnified pattern of Li₄Ti₅O₁₂(111) crystal plane

图 1. (a) 原始钛酸锂、Cl-LTO-1:80 和 Cl-LTO-1:16 样品的 XRD 图; (b) Li₄Ti₅O₁₂ (111)晶面处放大图

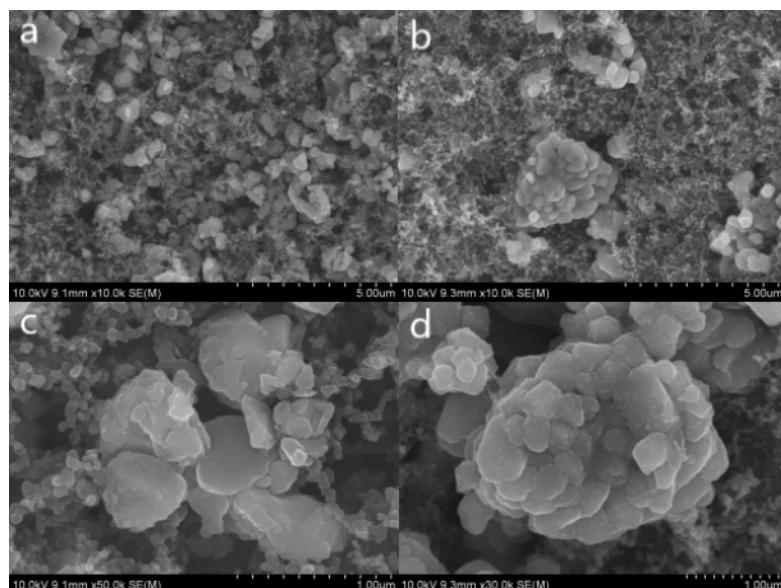


Figure 2. SEM images of the pristine LTO sample (a) (c) and Cl-LTO-1:16 sample (b) (d)

图 2. 原始钛酸锂样品(a) (c)和 Cl-LTO-1:16 (b) (d)样品的 SEM 图

3.2. 充放电循环性能和倍率性能分析

图 3(a)显示了原始 LTO、Cl-LTO-1:80 和 Cl-LTO-1:16 样品的充放电循环性能, 所有样品均在 1 到 3 V 之间以 0.2 C 的倍率进行 10 个循环, 再以 1 C 的倍率完成 90 个循环。从图 3(b)可以看出, Cl 掺杂样品的放电容量高于原始 LTO 在 0.2 C 和 1 C 倍率下的放电容量, 其中 Cl-LTO-1:16 样品的放电容量最高。

在 0.2 C 的速率下(第三周循环时), Cl-LTO-1:80 样品的放电容量为 192.3 mAh g^{-1} , 比原始 LTO 样品(156.8 mAh g^{-1})的放电容量高 22.6%。Cl-LTO-1:16 样品的放电容量为 257 mAh g^{-1} , 比 Cl-LTO-1:80 样品高 33.6%, 比原始 LTO 样品高 64%。在 1 C 的倍率下(第 15 周循环时), Cl-LTO-1:80 样品的放电容量降至 157 mAh g^{-1} , 比原始 LTO 样品(140.1 mAh g^{-1})的放电容量高 12.1%。Cl-LTO-1:16 样品的放电容量为 213.3 mAh g^{-1} , 比 Cl-LTO-1:80 样品高 35.9%, 比原始 LTO 样品的放电容量高 52.2%。Cl-LTO-1:80 样品的改善效果与此前关于 Cl 掺杂 LTO 的报告相似[26] [27]。因此, 与原始 LTO 样品相比, Cl-LTO-1:80 样品的放电容量增加的原因可归因于 Cl 掺杂。Cl⁻取代了 O²⁻, 这不仅拓宽了离子通道, 而且使 Ti⁴⁺还原为 Ti³⁺, 从而提高了电子/离子电导率。这些因素使更多的氧化还原活性位能够通过电化学方式获得, 从而提高放电容量。然而, Cl-LTO-1:16 样品放电容量增加更多, 这不仅是因为 Cl⁻取代了 O²⁻, 还归因于铜箔和钛酸锂活性材料之间生成的 Li₂O/CuO 中间层, 这一中间层由铜箔表面自组装的 CuO 和固相法制备过程中产生的 Li₂O 组成, 这一中间层提供了一定的容量。推测 CuO 的生成方法如下: (1) 搅拌过程中, 水蒸气进入电极浆液。(2) 将浆液涂敷在铜箔上, 铜与浆液中的水还有空气中的氧气、二氧化碳反应生成碱式碳酸铜。随后在恒温干燥箱中, 电极处于高温干燥过程中, 碱式碳酸铜高温分解为 CuO。化学反应方程式如下:

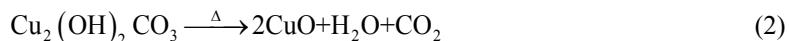
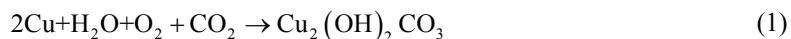
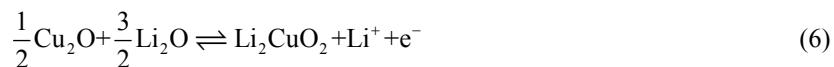


图 3(b)和图 3(c)显示了原始 LTO 样品、Cl-LTO-1:80 样品和 Cl-LTO-1:16 样品在第三周和第十五周的充放电曲线。从中我们可以观察到, 除了电压 1.55 V 处钛酸锂的充放电平台外, 还有几个充放电平台。在 1 V~3 V 充电期间, 充电曲线根据不同的斜率分为两个电压范围, 分别为 1.6 V~2.2 V 和 2.2 V~3 V, 对应于 Cu 氧化为 Cu₂O 和 Cu₂O 氧化为 CuO。在 3 V~1 V 放电期间, 放电曲线根据不同的斜率分为三个电压范围, 分别为 2.3 V~1.7 V、1.7 V~1.55 V、1.45 V~1 V。根据其他对 CuO [29] [30]的相关研究, 2.3 V~1.7 V 对应于 Li_xCuO ($0 \leq x \leq 0.4$), 1.7 V~1.55 V, 对应于 Li_xCuO ($0.4 \leq x \leq 0.8$), 1.45 V~1 V 对应于 Li_xCuO ($0.8 \leq x \leq 2$)。当放电电压达到 1 V 时, 锂($x = 2$)将 CuO 完全还原为 Cu。相关化学方程式如下[28]所示:

首次从 3 V 至 1 V 放电:



随后在电压范围为 1 到 3 V 之间的充放电过程:



原始 LTO 样品、Cl-LTO-1:80 样品和 Cl-LTO-1:16 样品在 0.2 C、0.5 C、1 C、2 C 和 1 C 的不同倍率下的放电容量如图 3(d)所示。显然, 无论在何种倍率下, Cl-LTO-1:16 样品的放电容量都是最高的, 其次是 Cl-LTO-1:80 样品, 最后是原始 LTO 样品。随着倍率的增加, Cl-LTO-1:16 样品的放电容量分别从 243.5 mAh g^{-1} (0.2 C, 第五周循环)持续下降至 222.4 mAh g^{-1} (0.5 C, 第十五周循环), 190.1 mAh g^{-1} (1 C, 第二十五周循环), 155.2 mAh g^{-1} (2 C, 第三十五周循环), 190.6 mAh g^{-1} (1 C, 第四十五周循环), 而 Cl-LTO-1:80 样品的放电容量分别从 173 mAh g^{-1} (0.2 C, 第五周), 163.4 mAh g^{-1} (0.5 C, 第十五周), 149.7 mAh g^{-1} (1 C, 第二十五周循环), 143.7 mAh g^{-1} (2 C, 第三十五周循环), 145.5 mAh g^{-1} (1 C, 第四十五周循环)。当放电速率恢复到

1 C 时, Cl-LTO-1:16 样品的放电容量几乎不变。结果表明, Cl-LTO-1:16 样品具有良好的容量保持性。

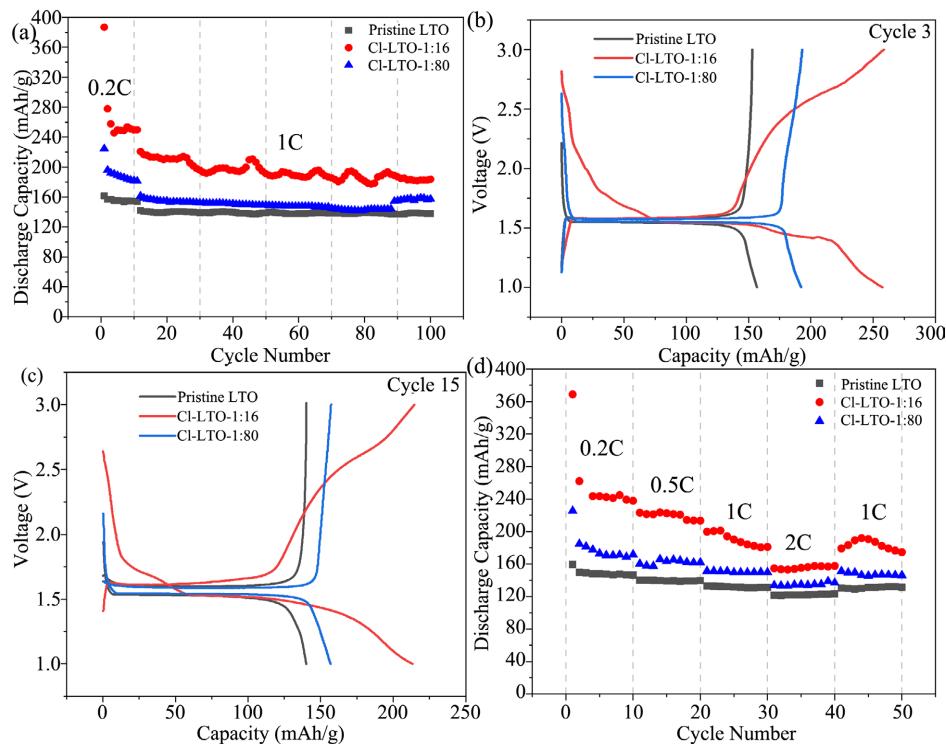


Figure 3. (a) Charge-discharge cycling performance of pristine LTO, Cl-LTO-1:80 and Cl-LTO-1:16; (b) Charge and discharge curve of pristine LTO, Cl-LTO-1:80 and Cl-LTO-1:16 in the third cycle (0.2 C); (c) Charge and discharge curve of pristine LTO, Cl-LTO-1:80 and Cl-LTO-1:16 in the fifteenth cycle (1 C); (d) The rate performance of pristine LTO, Cl-LTO-1:80 and Cl-LTO-1:16

图 3. (a) 原始 LTO 样品、Cl-LTO-1:80 样品和 Cl-LTO-1:16 样品的充放电循环性能; (b) 原始 LTO 样品、Cl-LTO-1:80 样品和 Cl-LTO-1:16 样品第三周充放电曲线(0.2 C); (c) 原始 LTO 样品、Cl-LTO-1:80 样品和 Cl-LTO-1:16 样品第十五周充放电曲线(1 C); (d) 原始 LTO 样品、Cl-LTO-1:80 样品和 Cl-LTO-1:16 样品倍率性能

3.3. 循环伏安法(CV)

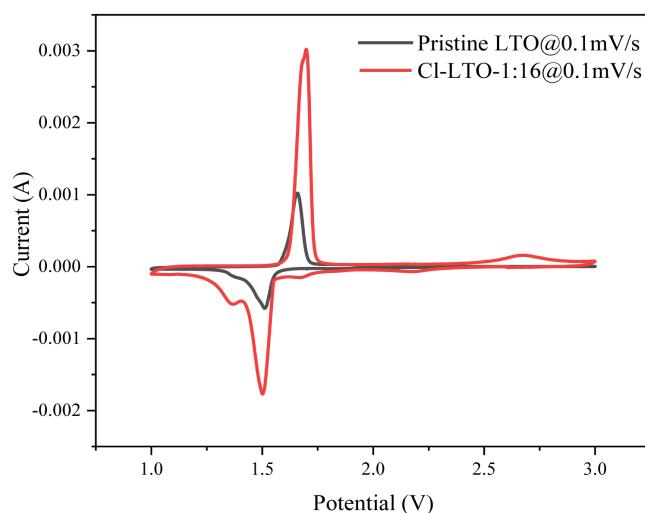


Figure 4. Cyclic voltammograms of Cl-LTO-1:16 and pristine LTO
图 4. Cl-LTO-1:16 样品和原始 LTO 样品的循环伏安图

Cl-LTO-1:16 样品和原始 LTO 样品在 0.1 mV/s 扫描速率下的循环伏安(CV)曲线如图 4 所示。循环伏安测试在 1 至 3 V 的电压范围内进行。Cl-LTO-1:16 样品在 1.5 V 的阴极峰对应于放电期间将锂离子嵌入钛酸锂中。Cl-LTO-1:16 样品位于 1.699 V 的阳极峰, 对应于充电期间锂离子从钛酸锂中脱嵌。Cl-LTO-1:16 样品和原始 LTO 样品之间的峰值差异分别为 0.199 V 和 0.144 V。这表明, Cl-LTO-1:16 样品的极化略大于原始 LTO 样品的极化。这是因为铜箔表面的 CuO 导电性差, 导致欧姆极化增加, 但掺杂 Cl 提高了 LTO 的电子/锂离子导电性, 并在一定程度上降低了电化学极化, 从而一定程度上弥补了欧姆极化带来的极化增加, 导致虽然 Cl-LTO-1:16 样品的极化比原始 LTO 样品的极化略大, 但不多甚至较为接近。Cl-LTO-1:16 样品位于 1.37 V 的阴极峰, 对应于 Cu_2O 还原分解为 Cu 和 Li_2O 。Cl-LTO-1:16 样品位于 2.68 V 的阳极峰, 对应于 Cu_2O 和 Cu, Li_2O 的转化反应生成 Li_2CuO_2 。图 4 显示, 与原始 LTO 相比, Cl-LTO-1:16 样品中 LTO 的一对可逆氧化还原峰明显变宽。这表明, 相对较高的 Cl 掺杂可以大大增加放电容量, 并且 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 在此电压范围内的电化学反应过程没有改变。结果与图 3 中的放电曲线一致。

3.4. 电化学阻抗谱(EIS)

对原始 LTO 样品和 Cl-LTO-1:16 样品(13 次循环后)进行电化学阻抗谱(EIS)测试, 以进一步研究大量 Cl 掺杂对电子转移和离子扩散的影响。从图 5 可以看出, 两个样品的曲线都由一个半圆和一条直线组成。高频区的半圆反映了电极中电荷转移引起的电荷转移电阻(R_{ct})。曲线和 Z' 轴交点到原点的距离对应于电解液、隔膜、集流体和集流体与正负电极之间界面的总阻抗所反映的欧姆阻抗(R_s)。低频区的直线反映了锂离子在电极材料中扩散引起的 Warburg 阻抗(Z_w) [26] [31] [32]。很明显, 原始 LTO 样品的半圆比 Cl-LTO-1:16 样品的半圆形大。通过 Zview 软件拟合, Cl-LTO-1:16 样品的电荷转移电阻为 14.15 Ω , 低于原始 LTO 样品(63.71 Ω), 与 Li^+ 扩散系数[3] [27]相关的 Warburg 系数(W_{o-T})为 2.395 Ω , 也低于原始 LTO 样品(7.751 Ω)。这一结果表明, Cl 掺杂可以降低电荷转移电阻, 使锂离子更容易扩散, 归因于部分 Ti^{4+} 还原为 Ti^{3+} 以及掺杂 Cl 而导致晶格膨胀锂离子传输通道拓宽。此外, Cl-LTO-1:16 样品的欧姆阻抗(R_s)为 4.909 Ω , 大于原始 LTO 样品(4.512 Ω)的欧姆阻抗。这是因为在铜箔表面形成的 CuO, 其导电性较差从而增加了欧姆阻抗, 这与图 4 中的结果一致。

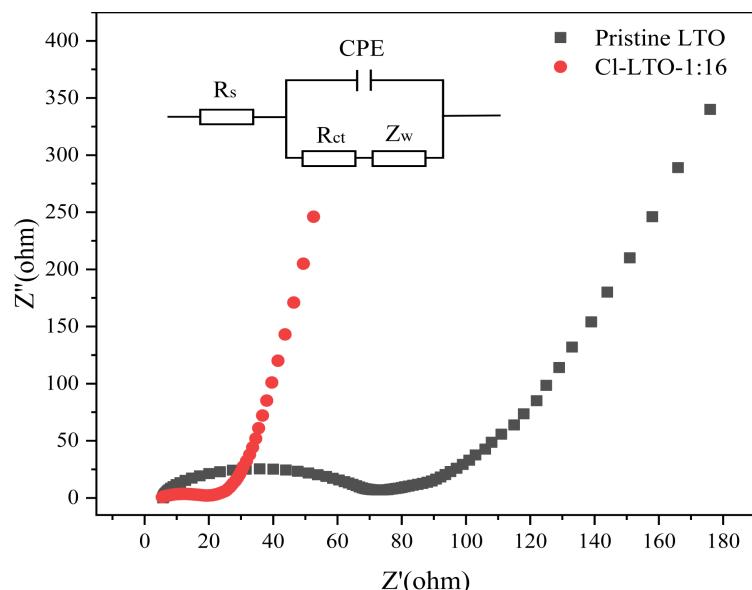


Figure 5. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) characterization of Cl-LTO-1:16 and pristine LTO
图 5. Cl-LTO-1:16 样品和原始 LTO 样品的电化学阻抗谱(EIS)表征

4. 结论

本研究采用传统的固相法在LTO中掺杂Cl，通过控制Cl的掺杂量制备了Cl-LTO-1:16和Cl-LTO-1:80两种样品。通过相关文献调研和XRD、SEM测试，发现在Cl-LTO-1:16样品中，电极材料和铜箔之间存在一个Li₂O/CuO中间层，也可以提供相对较大的容量。Cl-LTO-1:16样品的放电容量显著高于Cl-LTO-1:80样品和原始LTO样品。容量增加的原因可以归结为两点，一是Cl⁻取代O²⁻，导致晶格膨胀，离子通道拓宽以及Ti⁴⁺还原为Ti³⁺，从而提高了电子/离子电导率。这些因素使更多的氧化还原活性电位可以通过电化学方式获得，从而提高容量。二是Li₂O/CuO复合材料贡献了部分容量，CuO具有较高的理论比容量，这就是为什么尽管Li₂O/CuO活性材料的量很小，但它也可以提供较为可观容量的原因。

基金项目

国家重点研发计划(2021YFA1500900)；国家自然科学基金(51876113)；上海自然科学基金会(20ZR1422600)。

参考文献

- [1] Zhang, H., Yang, Y., Xu, H., et al. (2022) Li₄Ti₅O₁₂ Spinel Anode: Fundamentals and Advances in Rechargeable Batteries. *InfoMat*, **4**, e12228. <https://doi.org/10.1002/inf2.12228>
- [2] Kong, D., Ren, W., Luo, Y., et al. (2014) Scalable Synthesis of Graphene-Wrapped Li₄Ti₅O₁₂ Dandelion-Like Microspheres for Lithium-Ion Batteries with Excellent Rate Capability and Long-Cycle Life. *Journal of Materials Chemistry A*, **2**, 20221-20230. <https://doi.org/10.1039/C4TA04711G>
- [3] Wu, F., Li, X., Wang, Z., et al. (2013) Petal-Like Li₄Ti₅O₁₂-TiO₂ Nanosheets as High-Performance Anode Materials for Li-Ion Batteries. *Nanoscale*, **5**, 6936-6943. <https://doi.org/10.1039/c3nr02131a>
- [4] Nugroho, A., Chang, W., Kim, S.J., et al. (2012) Superior High Rate Performance of Core-Shell Li₄Ti₅O₁₂/Carbon Nanocomposite Synthesized by a Supercritical Alcohol Approach. *RSC Advances*, **2**, 10805-10808. <https://doi.org/10.1039/c2ra21653a>
- [5] Wang, L., Zhang, Y., Guo, H., et al. (2018) Structural and Electrochemical Characteristics of Ca-Doped “Flower-Like” Li₄Ti₅O₁₂ Motifs as High-Rate Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Chemistry of Materials*, **30**, 671-684. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b03847>
- [6] Ma, Y., Wang, Y., Yan, G., et al. (2022) Synthesis and Electrochemical Characteristics of Flower-Like Ca-Doped Li₄Ti₅O₁₂ as Anode Material for Lithium-Ion Batteries. *Powder Technology*, Article ID: 117652. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2022.117652>
- [7] Hou, L., Qin, X., Gao, X., et al. (2019) Zr-Doped Li₄Ti₅O₁₂ Anode Materials with High Specific Capacity for Lithium-Ion Batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, **774**, 38-45. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.364>
- [8] Ncube, N.M., Mhlongo, W.T., McCrindle, R.I., et al. (2018) The Electrochemical Effect of Al-Doping on Li₄Ti₅O₁₂ as Anode Material for Lithium-Ion Batteries. *Materials Today: Proceedings*, **5**, 10592-10601. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.12.392>
- [9] Bai, Y.J., Gong, C., Qi, Y.X., et al. (2012) Excellent Long-Term Cycling Stability of La-Doped Li₄Ti₅O₁₂ Anode Material at High Current Rates. *Journal of Materials Chemistry*, **22**, 19054-19060. <https://doi.org/10.1039/c2jm34523d>
- [10] Chen, Y., Qian, C., Zhang, P., et al. (2018) Fluoride Doping Li₄Ti₅O₁₂ Nanosheets as Anode Materials for Enhanced Rate Performance of Lithium-Ion Batteries. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **815**, 123-129. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.02.058>
- [11] Noerochim, L., Wibowo, A.T., Subhan, A., et al. (2022) Direct Double Coating of Carbon and Nitrogen on Fluoride-Doped Li₄Ti₅O₁₂ as an Anode for Lithium-Ion Batteries. *Batteries*, **8**, Article 5. <https://doi.org/10.3390/batteries8010005>
- [12] Rodriguez, E.F., Xia, F., Chen, D., et al. (2016) N-Doped Li₄Ti₅O₁₂ Nanoflakes Derived from 2D Protonated Titanate for High Performing Anodes in Lithium-Ion Batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, **4**, 7772-7780. <https://doi.org/10.1039/C6TA01954D>
- [13] Kim, J.B., Lee, S.G., Choi, S., et al. (2019) Doping Behavior of Br in Li₄Ti₅O₁₂ Anode Materials and Their Electrochemical Performance for Li-Ion Batteries. *Ceramics International*, **45**, 17574-17579. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.322>

- [14] Wang, Z., Yang, W., Yang, J., et al. (2020) Tuning the Crystal and Electronic Structure of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ via Mg/La Co-Doping for Fast and Stable Lithium Storage. *Ceramics International*, **46**, 12965-12974. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.02.066>
- [15] Li, Q., Xue, B., Tan, Y., et al. (2018) A Symmetrical and Co-Operating Effect of Mg-Zr Codoping on $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Anode Materials. *Solid State Ionics*, **326**, 63-68. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.09.015>
- [16] Patat, S., Rahman, S. and Dokan, F.K. (2022) The Effect of Sodium and Niobium Co-Doping on Electrochemical Performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as Anode Material for Lithium-Ion Batteries. *Ionics*, **28**, 3177-3185. <https://doi.org/10.1007/s11581-022-04579-3>
- [17] Ding, S., Jiang, Z., Gu, J., et al. (2021) Carbon-Coated Lithium Titanate: Effect of Carbon Precursor Addition Processes on the Electrochemical Performance. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, **15**, 148-155. <https://doi.org/10.1007/s11705-020-2022-x>
- [18] Jang, J., Kim, T.H. and Ryu, J.H. (2021) Surface Nitridation of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ by Thermal Decomposition of Urea to Improve Quick Charging Capability of Lithium-Ion Batteries. *Scientific Reports*, **11**, Article No. 13095. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-92550-z>
- [19] Liang, G., Pillai, A.S., Peterson, V.K., et al. (2018) Effect of AlF₃-Coated $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ on the Performance and Function of the $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4||\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Full Battery—An In-Operando Neutron Powder Diffraction Study. *Frontiers in Energy Research*, **6**, Article 89. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2018.00089>
- [20] Wang, Y., Zhang, W., Xing, Y., et al. (2021) Performance of Amorphous Lithium Phosphate Coated Lithium Titanate Electrodes with Extended Working Range of 0.01-3 V. *Journal of Inorganic Materials*, **36**, 999-1005. <https://doi.org/10.15541/jim20200576>
- [21] Wang, Y., Ren, Y., Dai, X., et al. (2018) Electrochemical Performance of ZnO-Coated $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Composite Electrodes for Lithium-Ion Batteries with the Voltage Ranging from 3 to 0.01 V. *Royal Society Open Science*, **5**, Article ID: 180762. <https://doi.org/10.1098/rsos.180762>
- [22] Zhu, K., Gao, H. and Hu, G. (2018) A Flexible Mesoporous $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -rGO Nanocomposite Film as Free-Standing Anode for High Rate Lithium Ion Batteries. *Journal of Power Sources*, **375**, 59-67. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.11.053>
- [23] Jun, L., Huang, S., Li, S., et al. (2017) Synthesis and Electrochemical Performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Ag}$ Composite Prepared by Electroless Plating. *Ceramics International*, **43**, 1650-1656.
- [24] Yao, Z., Xia, X., Zhou, C.A., et al. (2018) Smart Construction of Integrated CNTs/ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Core/Shell Arrays with Superior High-Rate Performance for Application in Lithium-Ion Batteries. *Advanced Science*, **5**, Article ID: 1700786. <https://doi.org/10.1002/advs.201700786>
- [25] Ping, W., Geng, Z., Jian, C., et al. (2017) Facile Synthesis of Carbon-Coated Spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /Rutile-TiO₂ Composites as an Improved Anode Material in Full Lithium-Ion Batteries with LiFePO₄@N-Doped Carbon Cathode. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **9**, 6138-6143. <https://doi.org/10.1021/acsmami.6b15982>
- [26] Huang, Y., Qi, Y., Jia, D., et al. (2012) Synthesis and Electrochemical Properties of Spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{xCl}_x$ Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Journal of Solid State Electrochemistry*, **16**, 2011-2016. <https://doi.org/10.1007/s10008-011-1611-5>
- [27] Salvatore, K.L., Lutz, D.M., Guo, H., et al. (2020) Solution-Based, Anion-Doping of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Nanoflowers for Lithium-Ion Battery Applications. *Chemistry—A European Journal*, **26**, 9389-9402. <https://doi.org/10.1002/chem.202002489>
- [28] Li, T., Ai, X.P. and Yang, H.X. (2011) Reversible Electrochemical Conversion Reaction of $\text{Li}_2\text{O}/\text{CuO}$ Nanocomposites and Their Application as High-Capacity Cathode Materials for Li-Ion Batteries. *The Journal of Physical Chemistry C*, **115**, 6167-6174. <https://doi.org/10.1021/jp112399r>
- [29] Debart, A., Dupont, L., Poizot, P., et al. (2001) A Transmission Electron Microscopy Study of the Reactivity Mechanism of Tailor-Made CuO Particles toward Lithium. *Journal of the Electrochemical Society*, **148**, A1266. <https://doi.org/10.1149/1.1409971>
- [30] Morales, J., Sánchez, L., Martín, F., et al. (2004) Nanostructured CuO Thin Film Electrodes Prepared by Spray Pyrolysis: A Simple Method for Enhancing the Electrochemical Performance of CuO in Lithium Cells. *Electrochimica Acta*, **49**, 4589-4597. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.05.012>
- [31] Li, Y., Gao, H. and Yang, W. (2022) Enhancements of the Structures and Electrochemical Performances of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Electrodes by Doping with Non-Metallic Elements. *Electrochimica Acta*, **409**, Article ID: 139993. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.139993>
- [32] Guo, Z.P., Zhong, S., Wang, G.X., et al. (2003) Structure and Electrochemical Characteristics of $\text{LiMn}_{0.7}\text{M}_{0.3}\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Zn}, \text{Mo}, \text{Co}, \text{Mg}, \text{Cr}$). *Journal of Alloys and Compounds*, **348**, 231-235. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)00805-8](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00805-8)