

含碳纳米管导电剂改善  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  电极电化学性能\*李 星<sup>1,2</sup>, 瞿美臻<sup>1</sup>, 于作龙<sup>1</sup>

(1. 中国科学院成都有机化学研究所, 四川 成都 610041; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

**摘要:** 采用一种较为实用的调浆方法, 考察了碳纳米管与乙炔黑的复合物(CNTs/AB)导电剂、乙炔黑(AB)导电剂和碳纳米管(CNTs)导电剂对  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  电化学性能的影响, 并用恒流充放电、扫描电子显微镜(SEM)和交流阻抗(AC)对添加上述3种导电剂制备得到的电极片进行研究。结果表明, 采用该调浆流程能够克服CNTs在使用时出现的团聚问题, CNTs/AB复合物在改善  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  电化学性能尤其在容量发挥和倍率性能方面比单一AB和CNTs具有明显优势。CNTs/AB复合物中两者的质量百分比为1:2~1:1时, 0.5C时,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  电极的首次放电容量可高达157.0mAh/g, 10.0C时, 其放电容量可达到128.3mAh/g。与单一导电剂AB和CNTs相比, CNTs与AB复合使用时, 由于CNTs的高长径比和良好导电性能使之能够起到“桥梁”作用把部分没有与活性物质充分接触的颗粒状导电剂AB与活性物质连接起来, 因此两者的有机结合提高了CNTs/AB与活性材料的接触面积, 使电极片能够形成有效的导电网络, 有利于  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  导电性能的提高。

**关键词:** 导电剂; 碳纳米管;  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ; 锂离子电池

**中图分类号:** TM912.9

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1001-9731(2009)11-1938-04

## 1 引言

作为一种新型锂离子电池负极材料, 尖晶石型钛酸锂( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ )<sup>[1]</sup>以其独特的性能特点引起了人们广泛关注, 被认为可能取代目前商品化碳材料的负极材料之一。该材料具有电位高(1.55V vs Li), 工作过程中不与常用电解液反应, 安全性能好; 所谓“零应变”电极材料, 锂离子在其中嵌入和脱出过程中材料的晶体结构几乎不发生变化, 理论上有无量长的循环寿命等特点。因此作为动力锂离子电池和储能锂离子电池负极材料有着很大的研究价值和商业应用前景。尽管如此, 由于该材料是绝缘体材料, 高倍率环境下工作时容量衰减迅速, 严重制约了其在生产生活中的应用。因此提高  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的电子导电性, 进而提高其倍率性能成为目前人们关注的热点之一。研究人员在该方面做出了大量工作, 并且取得了显著成果。例如,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Ag}(\text{Cu})$  复合材料的制备<sup>[2,3]</sup>, 通过在

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 表面掺杂Ag或Cu的单质, 提高了材料的导电性并且获得了较好的倍率性能。另外, 通过在  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的表面包裹一层碳用以提高材料的导电性, 制备得到的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  复合材料也具有较好的倍率性能<sup>[4]</sup>。

碳纳米管(CNTs)<sup>[5]</sup>自1991年首次由Iijima发现以来, 以其优异的电性能、机械性能和结构性能引起了人们的极大兴趣。CNTs良好的导电性和高长径比<sup>[6]</sup>决定了其可能是一种理想的导电添加剂, 然而, 由于通常CNTs的比表面积较小, 与活性材料的接触面积有限, 限制了电子在活性材料与碳纳米管之间的转移, 因此使其作为导电添加剂在锂离子电池中的应用受到局限。颗粒状导电添加剂(如乙炔黑, SP等)具有较大的比表面积, 但是大的比表面积使其在使用时副反应增多(颗粒状导电添加剂与电解液的反应), 严重影响了电池容量和循环性能的发挥。碳纳米管与颗粒状导电剂复合而成的复合物兼备了两者作为单一导电添加剂的优点, 有助于电极片机械性能的提高和良好导电网络的形成, 有利于电极电化学性能, 尤其是倍率性能的提高<sup>[7,8]</sup>。此外, 复合导电添加剂的使用在一定程度上还可能降低导电剂的用量, 尤其是颗粒状导电剂的用量。本文为提高  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的导电性能, 进而获得较好的倍率性能, 研究了碳纳米管/乙炔黑(CNTs/AB)复合物作为导电剂对  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  电化学性能的影响, 考察了CNTs/AB复合物中CNTs与AB的最佳比例, 作为比较, 同时考察了AB和CNTs单一导电剂对  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  电化学性能的影响。同时本文为解决CNTs在使用过程中存在的由于表面强的范德华力产生的团聚现象, 提出了一条较为实用的使用路线。

## 2 试验

### 2.1 电极片制备流程及电池组装

尖晶石型  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  采用固相合成的方法, 由按一定化学计量比均匀混合的  $\text{TiO}_2$  和  $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  前驱体在空气中 800 °C 处理 10h 制备得到。电极片由电活性物质( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ )、导电添加剂(CNTs/AB、AB或CNTs)和粘结剂(LA-132)组成, 三者之间

\* 基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973计划)资助项目(2006CB932703); 中国科学院知识创新工程重要方向资助项目(KJ CX2-YW-M01)

收到初稿日期: 2009-02-10

收到修改稿日期: 2009-08-17

通讯作者: 于作龙

作者简介: 李 星 (1981-), 男, 安徽蒙城人, 在读博士, 师承于作龙研究员, 从事锂离子电池负极材料的研究。

的比例为 85 : 10 : 5。电极片的制备过程如下:首先,把一定量的导电添加剂与粘结剂混合在一起,经过足够的超声处理得到混合均匀、稳定的混合物;然后加入

电活性物质,搅拌,直到三者均匀混合;最后用间隙为  $150\mu\text{m}$  的医用刮刀将其均匀的涂在铝箔上,烘干、碾压后待电化学性能测试用。流程示意图如图 1。

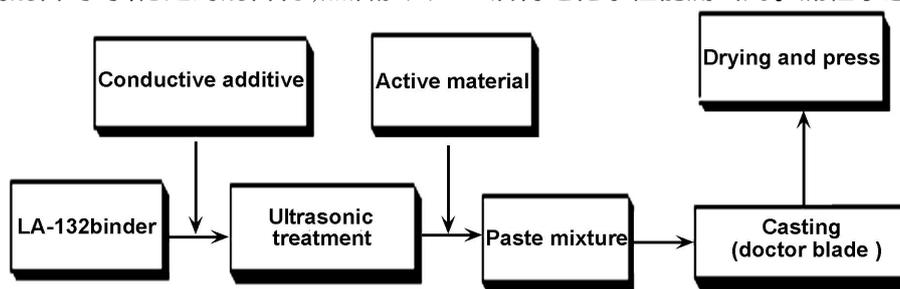


图 1 电极片的制备流程

Fig 1 Flow chart of the preparation of the electrode

电池组装采用 CR2032 扣式电池。金属锂作为负极,正极为上述制备的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  电极片,电极片的直径为  $1.2\text{cm}$ ,质量密度为  $3.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  电极片在使用前经过真空烘箱  $100^\circ\text{C}$  处理  $16\text{h}$ 。扣式电池的组装在干燥的充满氩气的手套箱中进行,隔膜为 Celgard 2400 聚丙烯多孔膜, $1\text{mol}/\text{L}$   $\text{LiPF}_6$  的碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)和碳酸二甲酯(DMC)溶液为电解液,EC、DEC 和 DMC 3 者的体积比为 1 : 1 : 1。

## 2.2 性能表征

采用 SEM S-4800 扫描电子显微镜观察电极片的表面形貌。Solatron 1260 交流阻抗仪测试电极片的阻抗值,测试频率范围为  $10^{-2} \sim 10^6$  Hz。电池测试采用恒流充放电的方法,在  $25^\circ\text{C}$  常温下进行,测试电压范围为  $1 \sim 3\text{V}$ 。

## 3 结果与讨论

图 2 为电极片  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{CNTs} + \text{AB}$  (a)、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{AB}$  (b) 和  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{CNTs}$  (c) 的 SEM 表面形貌图。其中复合物  $\text{CNTs}/\text{AB}$  中两者的质量百分比为 1 : 2。从图 2 中可以看到,采用实验部分所属电极片的制备流程可以使  $\text{CNTs}$  得到均匀分散,在 SEM 图

中没有出现  $\text{CNTs}$  团聚现象,说明该流程在解决  $\text{CNTs}$  作为导电剂在使用时出现的团聚现象是非常有效的。另外,使用复合物导电剂  $\text{CNTs}/\text{AB}$  的图 2(a),从图中可以看到由于复合物导电剂的加入使电极片形成比图 2(b) 和 (c) 更加有效的导电网络。这主要是因为使用单一导电添加剂如 AB 时,由于有相当部分的 AB 不能与活性物质实现很好的接触如图 2(b) 中所示,因此不能形成有效的导电网络。同时,使用单一导电添加剂  $\text{CNTs}$  时,由于  $\text{CNTs}$  的比表面积较小,与活性物质的接触面积有限,限制了电子在活性物质与  $\text{CNTs}$  之间的传导,也不能形成有效的导电网络如图 2(c) 中所示。然而,当  $\text{CNTs}$  与 AB 复合使用时, $\text{CNTs}$  的高长径比和良好导电性能使之能够起到“桥梁”作用把没有与活性物质充分接触的颗粒状导电添加剂 AB 与活性物质连接起来,同时 AB 的大比表面积又在一定程度上弥补了  $\text{CNTs}$  比表面积小的缺陷,因此两者的有机结合提高了  $\text{CNTs}/\text{AB} \text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的接触面积,使电极片能够形成有效的导电网络,有利于  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  导电性能的提高。由此可见, $\text{CNTs}/\text{AB}$  复合物导电剂兼备了  $\text{CNTs}$  和 AB 单一使用时的优点,同时舍弃了两者单一使用时的缺点。

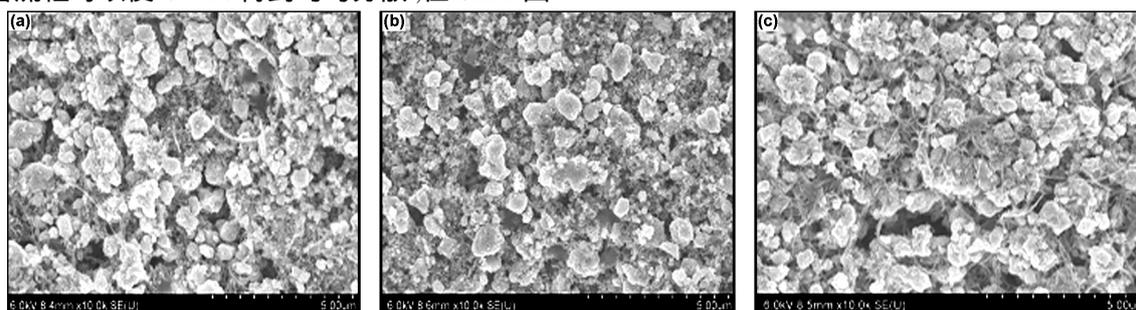


图 2 电极片  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{CNTs} + \text{AB}$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{AB}$  和  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{CNTs}$  的表面形貌

Fig 2 SEM micrographs of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{CNTs} + \text{AB}$  electrode,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{AB}$  electrode and  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{CNTs}$

图 3 为电极片  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{CNTs} + \text{AB}$  (a)、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{AB}$  (b) 和  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{CNTs}$  (c) 在 0.5、1.0、3.0、10.0 和 0.5C 的倍率性能比较。从图 3 中可以看到,随着倍率的增大,3 种电极片的容量都呈衰减趋势,但是  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{CNTs} + \text{AB}$  的容量衰减明显比

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{AB}$  和  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{CNTs}$  小的多。0.5C 时,其首次放电容量为  $157\text{mAh}/\text{g}$ ,10.0C 时,放电容量为  $128.3\text{mAh}/\text{g}$ ,该倍率下容量保持率相对于 0.5C 为 81.7%。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{AB}$  和  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{CNTs}$  在 0.5 和 10.0C 时的容量分别为 153.4、121.8 和 152.7、119.3

mAh/g。以上数据说明,与单一导电添加剂 AB 和 CNTs 比较,复合导电添加剂 CNTs/AB 在提高  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  倍率性能方面有明显优势。另外,从图 3 可以看到,在改善  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  倍率性能方面,AB 优于 CNTs,这应该是由 AB 与  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的接触面积比 CNTs 与  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的接触面积大造成的,因此,上述现象也从侧面说明了使用 AB 与 CNTs 复合而成的复合物导电剂的优势。在图 3 中,当采用上述逐渐升高的倍率测试结束后再回复到 0.5C 测试,三者的容量基本都能恢复到其首次在 0.5C 测试时的容量,说明  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  材料在电化学工作过程中结构没有遭到破坏<sup>[9]</sup>。另外,在图 3 中,采用实验部分所属的电极片制备方法,以 AB 为导电添加剂得到的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  倍率性能比按常规方法制备的电极片倍率性能好,可能是因为 AB 在使用时经过超声处理,团聚被打开,比表面积增大的缘故。图 4 为电极片  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{CNTs} + \text{AB}$  (a)、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{AB}$  (b) 和  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{CNTs}$  (c) 分别相对于参比电极金属锂在 1.55V 电压平台时的交流阻抗谱图。

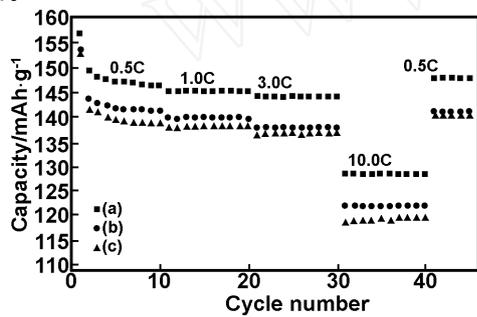


图 3 电极片  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{CNTs} + \text{AB}$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{AB}$  和  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{CNTs}$  在 0.5、1.0、3.0、10.0 和 0.5C 的倍率性能

Fig 3 Rate capability of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{CNTs} + \text{AB}$ ,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{AB}$  and  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{CNTs}$ , 1st-10th cycles discharge at 0.5C, 11th-20th at 1.0C, 21th-30th at 3.0C, 31th-40th at 10.0C, 41th-45th at 0.5C.

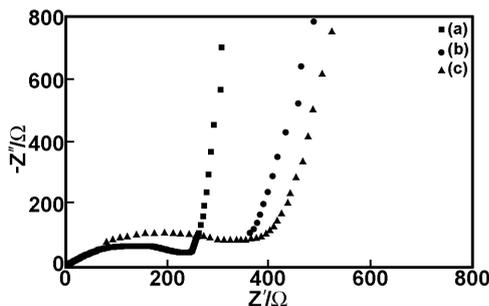


图 4 电极片  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{CNTs} + \text{AB}$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{AB}$  和  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{CNTs}$  分别相对于对电极金属锂在 1.55V 时的交流阻抗谱图

Fig 4 Ac impedance spectra of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{CNTs} + \text{AB}/\text{Li}$ ,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{AB}/\text{Li}$  and  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{CNTs}/\text{Li}$  cells at a voltage of 1.55V

从图 4 中可以看到,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{CNTs} + \text{AB}$  与金属锂作为参比电极组装成的模拟电池的内阻明显小于  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{AB}$  和  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{CNTs}$  组装的模拟电池,其中  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{AB}$  的内阻略低于  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{CNTs}$  的内阻,说明 CNTs/AB 复合物导电剂在提高  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  电子导电性能方面明显优于 AB 和 CNTs,同时从图 4 中可以看到使用 3 种导电添加剂的电池内阻大小趋势与三者倍率性能测试的趋势相符合。

图 5 为电极片  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{CNTs} + \text{AB}$  (a)、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{AB}$  (b) 和  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{CNTs}$  (c) 在 3.0C 时的循环性能图。从图 5 可以看到,3.0C,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{CNTs} + \text{AB}$  的首次放电容量为 153.3mAh/g, 50 次循环后容量为 142.5mAh/g, 容量保持率为 92.9%, 而  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{AB}$  和  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{CNTs}$  在 3.0C 时的首次放电容量分别为 147.1 和 146.7mAh/g, 50 次循环后容量分别为 135.2 和 132.2mAh/g, 容量保持率分别为 91.9% 和 90.1%。从上述数据分析可以看出, CNTs/AB 复合物在改善  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  循环性能方面与 AB 和 CNTs 相比较没有明显优势,这应该是因为  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  本身具有优异循环性能的缘故。但是,从这里同样可以看出 CNTs/AB 复合物可以明显提高  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的容量发挥。

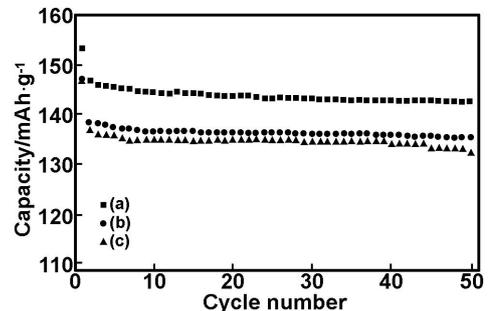


图 5 电极片  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{CNTs} + \text{AB}$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{AB}$  和  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{CNTs}$  在 3.0C 时的循环性能图

Fig 5 Cycling performance of the  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{CNTs} + \text{AB}$ ,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{AB}$  and  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{CNTs}$  at 3.0C

表 1 为复合物 CNTs/AB 中 CNTs 与 AB 不同质量比率时对  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  在 3.0C 时容量发挥影响比较,从表 1 可以看到,当 CNTs 与 AB 的比值为 1:2~1:1 时,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  在 3.0C 时容量发挥最高。这应该是因为当 CNTs 与 AB 的比值 < 1:2 时,由于 CNTs 的含量较少不能很好的起到“桥梁”作用把没有与活性物质有效接触的 AB 与之连接起来,从而形成不了有效的导电网络;当 CNTs 与 AB 的比值 > 1:1 时,由于 CNTs 的含量较多,而且 CNTs 的比表面积较小,与活性物质的接触面积有限,限制了电子在 CNTs 与活性物质之间的传导,自然也不能形成有效的导电网络。因此,当使用复合物导电剂 CNTs/AB 改善  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  电化学性能时,两组分的质量百分比应该在 1:2~1:1 之间。

表 1 CNTs 与 AB 不同质量比率对  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  在 3.0 C 时容量发挥影响Table 1 Impact on the discharge capacity of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  at 3.0 C by changing the weight ratio of CNTs and AB

CNTs/ AB	Pure AB	1 3	1 2	1 1	2 1	3 1	Pure CNTs
第一次放电容量(mAh/g)	147.1	149.4	153.3	154.5	151.8	149.8	146.7
第 10 次放电容量(mAh/g)	136.5	137.6	144.5	144.9	141.6	137.3	134.7

#### 4 结 论

CNTs/ AB 复合物导电剂在改善  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  电化学性能尤其在容量发挥和倍率性能方面比单一导电剂 AB 和 CNTs 有明显优势。使用 CNTs/ AB 复合物导电剂的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  在 0.5C 时,首次放电容量可高达 157mAh/g,10.0C 时,放电容量可达 128.3mAh/g,而使用 AB 和 CNTs 导电剂的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  在相应倍率下的放电容量分别只有 153.4、121.8 和 152.7、119.3mAh/g。分析认为,CNTs/ AB 复合物作为导电剂使用时,由于 CNTs 能够起到“桥梁”作用把没有与活性物质充分接触的颗粒状导电添加剂 AB 与活性物质连接起来,同时 AB 的大比表面积又在一定程度上弥补了 CNTs 比表面积小的缺陷,因此两者的有机结合提高了 CNTs/ AB 与  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的接触面积,使电极片能够形成有效的导电网络,有利于  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  导电性能的提高。CNTs/ AB 复合物中,CNTs 与 AB 的质量百分比为 1 2~1 1 之间时能发挥出更好的效果,这是因为过少或者过多的 CNTs 含量都不能使  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  电极形成有效导电网络的缘故。另外,采用超声处理含碳

纳米管导电剂的调浆方法能有效克服碳纳米管在使用过程中出现的团聚问题。

#### 参考文献:

- [1] Nakahara K, Nakajima R, Matsushima T, et al. [J]. Journal of power Sources, 2003, 117: 131.
- [2] Huang S H, Wen Z Y, Zhang J C, et al. [J]. Solid State Ionics, 2006, 177: 851-855.
- [3] Huang S H, Wen Z Y, Lin B, et al. [J]. Journal of alloys and compounds, 2008, 457: 400-403.
- [4] Liu H, Feng Y, Wang K, et al. [J]. Journal of physics and chemistry of solids, 2008, 69: 2037-2040.
- [5] Iijima S. [J]. Nature, 1991, 354: 56.
- [6] Huang J J, Jiang Z Y. [J]. Electrochimica Acta, 2008, 53: 7756-7759.
- [7] Frysz C A, Shui X P, Chung D D L. [J]. Journal of Power Sources, 1996, 58: 41-54.
- [8] Bhuvanewari M S, Bramnik N N, Ensling D, et al. [J]. Journal of Power Sources, 2008, 180: 553-560.
- [9] Colbow K M, Dahn J R, Haering R R. [J]. Journal of Power Sources, 1989, 26: 397.

## Carbon nanotubes containing conductive additives to improve the electrochemical performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode

LI Xing<sup>1,2</sup>, QU Mei-zhen<sup>1</sup>, YU Zuo-long<sup>1</sup>

(1. Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China;

2. Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** A practical method of preparation of electrode paste mixture was adopted to evaluate the carbon nanotubes/acetylene black (CNTs/ AB) composite, acetylene black (AB) and carbon nanotubes (CNTs) as conductive additives impacting on the electrochemical performance of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  electrode. The obtained  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  electrodes were characterized by constant current charge and discharge tests, scanning electron microscopy (SEM) and AC impedance (AC). The results indicate that the adopted method of preparation of electrode paste mixture could make the CNTs have an effectively good dispersion, and the  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  electrode with CNTs/ AB composite as conductive additive manifested relatively better electrochemical performance, and in particular, high discharge capacity and rate capability than single AB and CNTs. When the weight ratio of CNTs and AB in the CNTs/ AB composite was between 1 2 and 1 1, at 0.5C, the first discharge capacity of the  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  electrode was 157 mAh/g, even at 10.0C, the discharge capacity can reach 128.3mAh/g. Compared with single conductive additive of AB and CNTs, the CNTs/ AB composite can make the  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  electrode form more validity of its conductive networks that are preferable to the electronic transfer. The reason is that nano-size AB particles that group around  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  particles often make no actual contact with the  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  particles, but the CNTs act like bridges that can connect them, so, the CNTs/ AB composite has bigger contact area with  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  particles than single AB and CNTs, which make  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  electrode form valid conductive networks and improve the electronic conductivity of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ .

**Key words:** conductive additive; carbon nanotube;  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ; lithium ion battery