

Fe³⁺掺杂 Li₄Ti₅O₁₂ 的结构及电化学性能

宋刘斌^{1,2}, 李新海¹, 王志兴¹, 郭华军¹, 肖忠良², 唐朝辉¹

(1. 中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083;

2. 长沙理工大学 化学与生物工程学院, 长沙 410004)

摘要: 采用高温固相法合成 Li₄Fe_xTi_{5-x}O₁₂($x=0.025, 0.1, 0.2$) 负极材料。通过 X 射线衍射、扫描电镜、充放电性能测试等对掺杂 Fe³⁺ 的 Li₄Ti₅O₁₂ 材料的组成、结构、形貌进行表征, 并对其电化学性能进行研究。结果表明, 所合成的材料具有良好的尖晶石结构, 无杂相。适当 Fe³⁺ 掺杂能细化材料, 提高材料的电子导电性, 使材料的循环性能得到改善。Li₄Fe_{0.025}Ti_{4.975}O₁₂ 的充电容量最佳, 0.1C 倍率下首次充电比容量达到 162.5 mA·h/g, 循环性能较好。

关键词: 锂离子电池; Li₄Ti₅O₁₂; Fe³⁺ 掺杂; 负极材料

中图分类号: TM912.9

文献标志码: A

Structure and electrochemical performance of Fe³⁺-doped Li₄Ti₅O₁₂

SONG Liu-bin^{1,2}, LI Xin-hai¹, WANG Zhi-xing¹, GUO Hua-jun¹, XIAO Zhong-liang², TANG Zhao-hui¹

(1. School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. School of Chemistry and Biological Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410004, China)

Abstract: Li₄Fe_xTi_{5-x}O₁₂($x=0.025, 0.1, 0.2$) anode materials was synthesized by solid-state reaction. Its component, structure, morphology and electrochemical properties were characterized by XRD, SEM and charge-discharge tests. The results show that the synthesized material is pure spinel phase. The particle size of samples with Fe³⁺-doping decreases in a certain extent, and appropriate amount of Fe³⁺-doping in Li₄Ti₅O₁₂ leads to obvious increase in initial and cycling stability, which are ascribe to the smaller particle and better electronic conduction. Li₄Fe_{0.025}Ti_{4.975}O₁₂ sample has higher charge capacities than other samples. The initial charge specific capacity of Li₄Fe_{0.025}Ti_{4.975}O₁₂ is 162.5 mA·h/g at 0.1 C, showing that it has good cycling behavior.

Key words: lithium ion batteries; Li₄Ti₅O₁₂; Fe³⁺-doping; anode materials

尖晶石型 Li₄Ti₅O₁₂ 因锂离子脱嵌过程中结构稳定、安全性能优异, 逐渐取代商品化锂离子电池负极材料, 成为长循环寿命电池的理想负极材料之一^[1-3]。立方结构型 Li₄Ti₅O₁₂ 中 75% Li 占据在 8a 位, 其余 Li 占据在 16d 位, 因此可以写成 Li_{8a}[Ti_{5/3}Li_{1/3}]_{16d}O₄, 锂嵌入时材料发生两相转变电位为 1.5V^[4]。尽管 Li₄Ti₅O₁₂/Li 电位太低以致导致其不能成为一种优异的正极材料, 它可以作为负极材料, 与 LiCoO₂ 或 LiMn₂O₄ 组成电压为 2.5 V 的电池装置, 虽牺牲了一定的电压和能量

密度, 但是可以大大提高材料的安全性能^[5]。

为了使电池达到高功率, 正负极材料应该具备良好的电子导电性和 Li⁺ 传导性。在充电嵌锂过程中生成的 Li₇Ti₅O₁₂ 具有 Ti⁴⁺/Ti³⁺ 混合价态, 电子导电性很好, 能够实现电子快速转移到外电路; 但在放电过程生成的 Li₄Ti₅O₁₂ 会作为绝缘体限制材料的倍率性能^[6-7]。目前, 研究人员主要通过包覆导电物质^[8-9]和掺杂金属阳离子^[7, 10-14]等途径提高 Li₄Ti₅O₁₂ 的电子导电性。Mg²⁺、Al³⁺、Ag⁺、Br⁻、Zr⁴⁺ 等掺杂对 Li₄Ti₅O₁₂ 材料的

电化学性能有一定程度的改善,但仍存在不足。在所有报道中,研究人员主要用锐钛型 TiO_2 、锂源和掺杂元素按化学计量比在 $800\sim 1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 内烧结合成改性 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料。因为通常认为锐钛型 TiO_2 是 Li^+ 嵌入的活性主体,而金红石型 TiO_2 几乎不能嵌入 Li^+ [15]。熊训辉等 [16] 首次采用来源广、成本低的金红石型 TiO_2 为原料研究了 Al^{3+} 掺杂对 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料电化学性能的影响,他们发现 Al^{3+} 掺杂导致材料颗粒粗大,影响了材料的综合电化学性能。本文作者以金红石型 TiO_2 为原料, Fe^{3+} 为掺杂元素,详细研究了 Fe^{3+} 对材料的结构、形貌以及电化学性能的影响。

1 实验

1.1 样品的制备

按 $\text{Li}_4\text{Fe}_x\text{Ti}_{5-x}\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.025, 0.1, 0.2$) 化学计量比(Li 盐过量 5% 以弥补高温下的挥发)分别称取 Li_2CO_3 、 Al_2O_3 和金红石型 TiO_2 , 以无水乙醇作为分散剂,室温下高速球磨 4 h, 混合物于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干后置入程序控温管式炉,在空气气氛中以 $10(^\circ)/\text{min}$ 加热至 $850\text{ }^\circ\text{C}$, 保温 12 h 后随炉冷却研磨后备用。

1.2 电池的制作及电化学性能测试

采用涂膜法制备电极,以 N-甲基吡咯烷酮为溶剂,将原料按照质量比 $m(\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}):m(\text{AB}):m(\text{PVDF})=80:10:10$ 的比例混合成正极浆液,再将浆液涂在预处理过的铝箔上,在真空干燥箱中于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 12 h, 压片后得到正极片。在 Ar 保护的手套箱中,以金属

锂片为对电极和参比电极, 1 mol/L LiPF_6 的 EC:DMC:EMC(质量比 1:1:1) 溶液为电解液,聚丙烯微孔膜(Celgard 2300)为隔膜,组装成 CR2025 型扣式电池。

1.3 表征测试

采用日本理学 D/max-VAX 射线衍射仪(XRD)和 JEOL 公司生产的 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜观察材料形貌。充放电性能均采用上述组装的 CR2025 型扣式电池进行测试。用电池测试系统(LAND CT2001A, 武汉金诺)在室温下($25\text{ }^\circ\text{C}$)进行充放电性能测试,电压范围为 $1\sim 2.5\text{ V}$ 。采用上海辰华 CHI660A 电化学工作站进行交流阻抗及循环伏安测试。其中循环伏安扫描电压区间为 $2.5\sim 4.5\text{ V}$, 扫描速率 0.1 mV ; 交流阻抗测试频率范围为 $0.01\text{ Hz}\sim 100\text{ kHz}$, 振幅为 5 mV 。

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射分析

图 1 所示为以金红石型 TiO_2 为原料合成的纯相 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 以及不同掺铁量样品的 XRD 谱。由图 1(a) 可见,所有谱线均与 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的标准图谱(49-0207)基本吻合,没有明显的杂质峰,说明 Fe^{3+} 全部进入 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的晶格,形成良好的固溶体,这与熊训辉等 [16] 所报道的掺杂会导致 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品中出现 TiO_2 杂质不一致。当掺杂量 $x=0.2$ 时, XRD 谱线中出现 Fe_2O_3 杂质峰,说明掺杂量过大,掺杂元素不能全部进入晶格。图 1 (b) 所示为不同掺铁量合成样品的(111)峰放大

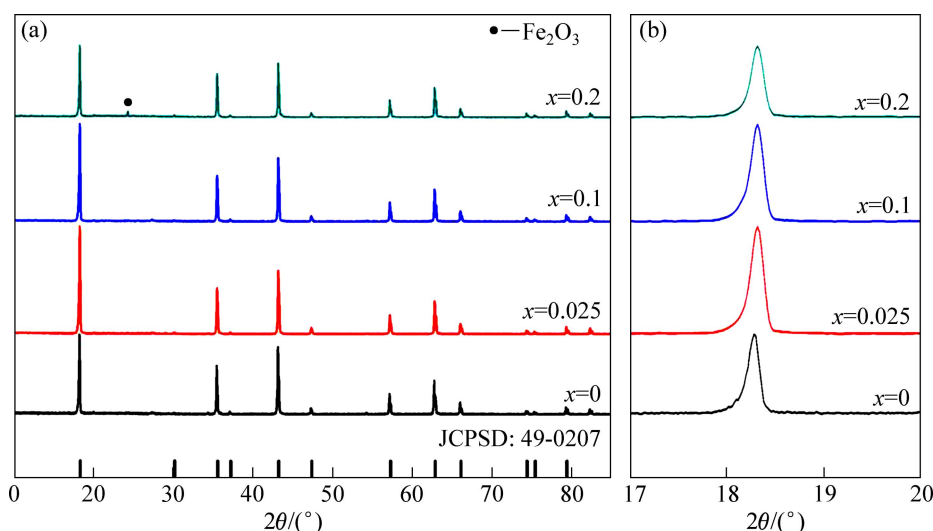


图 1 不同掺铁量样品 $\text{Li}_4\text{Fe}_x\text{Ti}_{5-x}\text{O}_{12}$ 的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of $\text{Li}_4\text{Fe}_x\text{Ti}_{5-x}\text{O}_{12}$ doped with different amounts of Fe: (a) Integrated graph; (b) Partial graph

图。掺杂量为 $x=0.025$ 和 $x=0.1$ 样品的(111)峰强度有所增强, 说明 Fe^{3+} 增加了材料的结晶度。并且该掺杂样品的(111)峰逐渐向 2θ 角度增大方向偏移, 可知掺杂样品的晶胞常数逐渐减小, 这与经 GSAS 精修程序拟合计算得到的各样品的晶胞常数(见表 1)一致, 这是因为低掺杂量时, Fe^{3+} 全部进入晶格, 部分 Fe 取代在 8a 位的 Li^+ , 部分取代 16d 位的 Ti^{4+} [17–18], 但 Fe^{3+} 的离子半径(0.055 nm)比 Li^+ (0.076 nm)和 Ti^{4+} (0.61 nm)均要小, 所以铁掺杂样品晶胞常数都会变小。当 $x=0.2$ 时, 材料的晶胞参数有所增大, 可能是掺杂量过多, Fe^{3+} 未完全进入晶胞, 导致晶胞常数变大。

表 1 样品 $\text{Li}_4\text{Fe}_x\text{Ti}_{5-x}\text{O}_{12}(x=0, 0.025, 0.1, 0.2)$ 的晶胞常数
Table 1 Lattice parameters of $\text{Li}_4\text{Fe}_x\text{Ti}_{5-x}\text{O}_{12}(x=0, 0.025, 0.1, 0.2)$ samples

$\text{Li}_4\text{Fe}_x\text{Ti}_{5-x}\text{O}_{12}$	a/nm
$x=0$	0.836 40
$x=0.025$	0.836 30
$x=0.1$	0.836 35
$x=0.2$	0.835 38

2.2 形貌分析

图 2 所示为纯相 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 和不同掺杂量样品的 SEM 像。综合比较可看出: 低掺杂量($x=0.025$)可以一

定程度细化材料的颗粒; 当掺杂量过大时, 样品均一的形貌被破坏, $\text{Li}_4\text{Fe}_{0.2}\text{Ti}_{4.8}\text{O}_{12}$ 样品颗粒已熔合形成致密的固体。ZHAO 等[11]报道掺铝导致 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料熔点有所降低, 本研究与掺铝有所不同, 掺铁对形貌的影响还需进一步研究。

2.3 电化学性能测试

图 3 所示为纯相及掺杂样品的首次充放电曲线和循环性能图。从图 3(a)可以看出, 纯相样品 0.1 C 倍率下首次充电比容量为 161.9 mA·h/g, 与锐钛型 TiO_2 为钛源合成材料的性能相当[19–20], 说明对于高温固相反应而言, 钛源 TiO_2 的形态对合成材料的性能影响不大, 这与熊训辉等[16]报道的一致。掺杂对 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 性能影响很大, 当掺杂量为 $x=0.025$ 时, 材料的 0.1C 首次充电比容量为 162.5 mA·h/g, 与纯相 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品的接近; 样品 $\text{Li}_4\text{Fe}_x\text{Ti}_{5-x}\text{O}_{12}(x=0.1, 0.2)$ 的充电比容量均不同下降。其原因是适量的掺杂细化了材料的颗粒, 首次充放电及倍率性能(见图 3(b))都得到改善, 但是过多的 Fe^{3+} 阻碍了 Li^+ 扩散, 使材料的电化学性能恶化。从材料的循环性能可以看出, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料具有良好的循环性能。纯相 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品在 1C 下循环 50 次后容量为 115.8 mA·h/g, 而掺杂量 $x=0.025$ 的样品在 1C 下循环 50 次容量达到 124.5 mA·h/g, 保持率为 92.9%。其原因可能为掺杂细化了材料颗粒, 缩短了

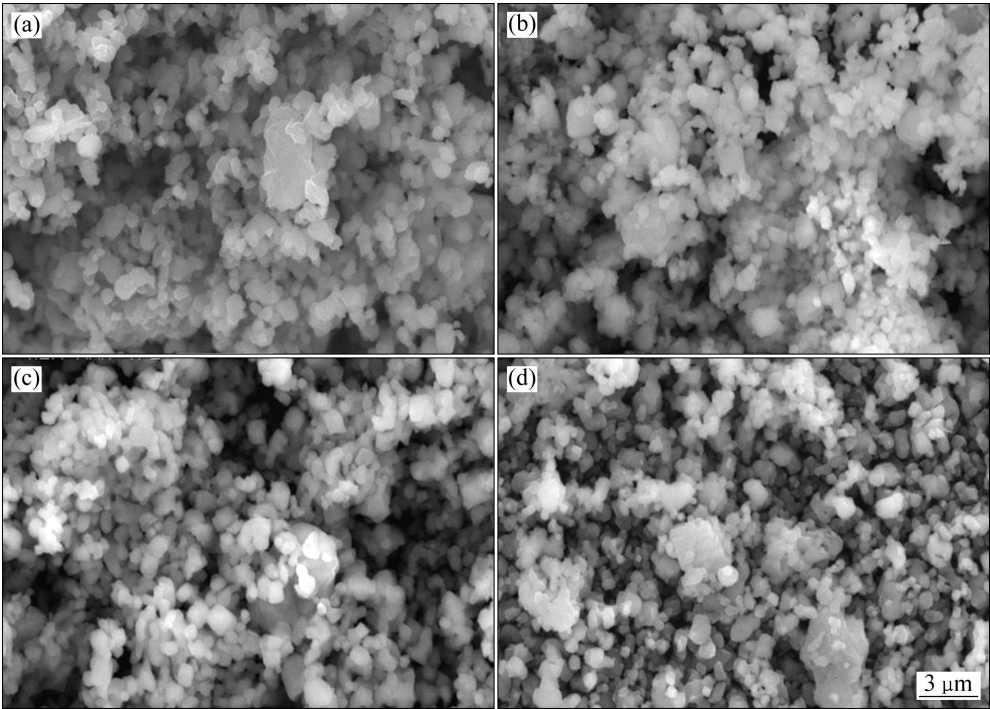


图 2 不同掺铁量样品 $\text{Li}_4\text{Fe}_x\text{Ti}_{5-x}\text{O}_{12}$ 的 SEM 像
Fig. 2 SEM images of $\text{Li}_4\text{Fe}_x\text{Ti}_{5-x}\text{O}_{12}$ doped with different amount of Fe: (a) $x=0$; (b) $x=0.025$; (c) $x=0.1$; (d) $x=0.2$

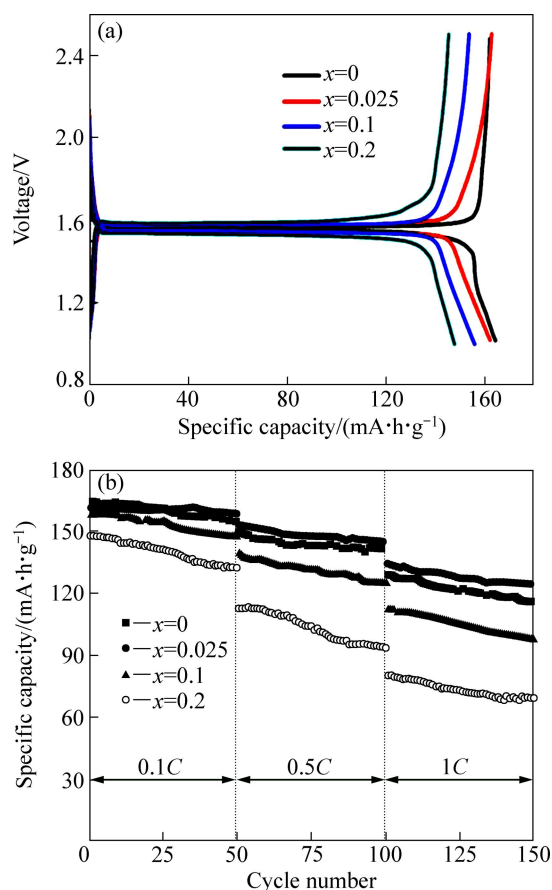


图 3 $\text{Li}_4\text{Fe}_x\text{Ti}_{5-x}\text{O}_{12}$ 样品的首次充放电曲线和循环性能

Fig. 3 Initial charge-discharge curves (a) and cycling performance (b) of $\text{Li}_4\text{Fe}_x\text{Ti}_{5-x}\text{O}_{12}$

锂离子扩散路径,并且适当掺杂提高了材料的导电性,但当掺杂量过大时会恶化材料的性能。

对装配的扣式实验电池进行循环伏安测试的结果如图 4 所示。从图 4 可明显观察到两对氧化还原峰, 2.5~1.0 V 间有一组很强的氧化还原峰且峰面积近似相等,即充放电容量近似相等,反映出这两种材料具有很高的库仑效率。但是氧化还原峰对应的电压差 $\Delta\phi$ 都达到 0.15 V,说明极化较严重,主要是因为采用两电极体系,欧姆阻抗较大,扣式实验电池的测试结果普遍都有这种现象。对掺杂样品 $\text{Li}_4\text{Fe}_{0.025}\text{Ti}_{4.975}\text{O}_{12}$ 而言,在同一扫描速度下材料的峰电流明显增强,峰面积明显增大,进而预示了掺杂后材料具有更高的循环容量,与上述讨论结果一致。

图 5 所示为纯相 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 及掺杂样品 $\text{Li}_4\text{Fe}_{0.025}\text{Ti}_{4.975}\text{O}_{12}$ 的交流阻抗谱图。图 5 中两条谱线均由一个半圆和一条直线组成,高频区的半圆反映的是电荷转移过程的阻抗以及电极和电解液间的界面容

抗,在低频区的直线反映的则是锂离子在固态活性物质中扩散引起的 Warburg 阻抗^[21],其特点是斜率越大,阻抗值越小^[22]。由图 5 可知,掺杂样品 $\text{Li}_4\text{Fe}_{0.025}\text{Ti}_{4.975}\text{O}_{12}$ 在高频区的半圆形的直径比纯相样品的直径明显减小,说明界面反应阻抗有所降低。从图 5 还可以看出,在整个频率区均只有一个半圆,表明 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电极表面并没有形成钝化膜,这与 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电极的嵌锂电位 (1.55 V, vs Li/Li^+) 较高有关,此结果与文献^[23]报道一致。测试结果表明, $\text{Li}_4\text{Fe}_{0.025}\text{Ti}_{4.975}\text{O}_{12}$ 电极拥有比 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电极更出色的导电性能,多孔特征明显,虽然容抗较大,但并不影响其具有优良的倍率充放电性能。

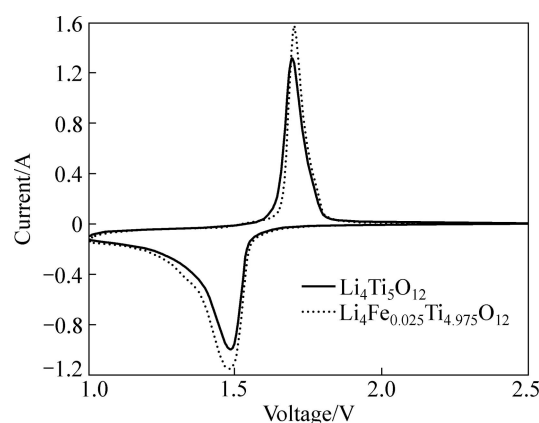


图 4 纯相 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 与 $\text{Li}_4\text{Fe}_{0.025}\text{Ti}_{4.975}\text{O}_{12}$ 的循环伏安曲线

Fig. 4 Cyclic voltammograms of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and $\text{Li}_4\text{Fe}_{0.025}\text{Ti}_{4.975}\text{O}_{12}$ electrode at scan rate of 0.1 mV/s

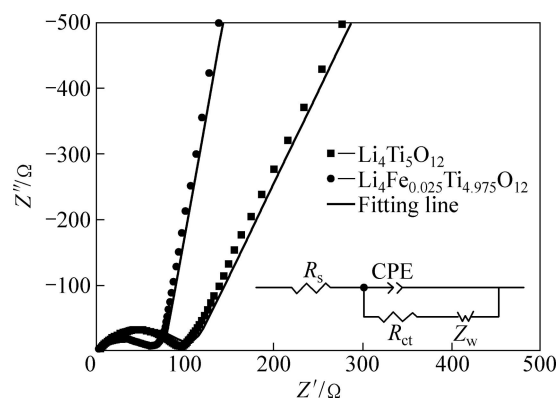


图 5 纯相 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 与 $\text{Li}_4\text{Fe}_{0.025}\text{Ti}_{4.975}\text{O}_{12}$ 的交流阻抗图

Fig. 5 AC impedance spectroscopies of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and $\text{Li}_4\text{Fe}_{0.025}\text{Ti}_{4.975}\text{O}_{12}$

3 结论

1) 采用高温固相法合成了 Fe^{3+} 掺杂尖晶石型钛酸锂负极材料。在掺杂量 $x \leq 0.20$ 的范围内,所合成

的材料具有良好的尖晶石结构,且未发现杂相峰。

2) Fe^{3+} 掺杂不会改变钛酸锂材料尖晶石结构,并且适当的Fe可以细化材料颗粒,提高材料的电子导电性,缩短锂离子扩散距离,改善材料的循环性能。

3) $\text{Li}_4\text{Fe}_{0.025}\text{Ti}_{4.975}\text{O}_{12}$ 在实验条件下具有最优的电化学性能,在0.1C倍率下首次充电比容量为162.5 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 。纯相 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品在1C下循环50次后容量为115.8 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$,而掺杂量 $x=0.025$ 的样品在1C下循环50次后容量为124.5 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$,保持率为92.9%。

REFERENCES

- [1] OHZUKU T, UEDA A, YAMAMOTO N. Zero-strain insertion material of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ for rechargeable lithium cells[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1995, 142(5): 1431–1435.
- [2] ZAGHIB K, SIMONEAU M, ARMAND M, GAUTHIER M. Electrochemical study of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as negative electrode for Li-ion polymer rechargeable batteries[J]. *Journal of Power Source*, 1999, 81: 300–305.
- [3] GUERFI A, SEVIGNY S, LAGACE M, HOVINGTON P, KINOSHITA K, ZAGHIB K. Nano-particle $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spinel as electrode for electrochemical generators[J]. *Journal of Power Sources*, 2003, 119/121: 88–94.
- [4] COLBOW K M, DAHN J R, HAERING R R. Structure and electrochemistry of the spinel oxides LiTi_2O_4 and LiTiO_4 [J]. *Journal of Power Sources*, 1989, 26: 397–402.
- [5] JANSEN A N, KAHAIAN A J, KEPLER K D, NELSON P A, AMINE K, DEES D W, VISSERS D R, THACKERAY M M. Development of a high-power lithium-ion battery[J]. *Journal of Power Sources*, 1999, 81/82: 902–905.
- [6] OUYANG C Y, ZHONG Z Y, LEI M S. Ab initio studies of structural and electronic properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spinel[J]. *Electrochemistry Communication*, 2007, 9(5): 1107–1112.
- [7] CHEN C H, VAUGHEY J T, JANSEN A N, DEES D W, KAHAIAN A J, GOACHER T, THACKERAY M M. 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]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2001, 148(1): 102–104.
- [8] HE Ze-qiang, XIONG Li-zhi, CHEN Shang, WU Xian-ming, LIU Wen-ping, HUANG Ke-long. In situ polymerization preparation and characterization of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ polyaniline anode material[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2010, 20(1): 262–266.
- [9] DOMINKO R, GABERSCEK M, BELE M, MIHAJLOVIC D. Carbon nano-coatings on active materials for Li-ion batteries[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, 27: 909–913.
- [10] JI S Z, ZHANG J Y, WANG W W, HUANG Y. Preparation and effects of Mg-doping on the electrochemical properties of spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as anode material for lithium ion battery[J]. *Journal of Materials Chemistry and Physics*, 2010, 123: 510–515.
- [11] ZHAO H L, Li Y, ZHU Z M, LIN J, TIAN Z H, Wang R L. Structural and electrochemical characteristics of $\text{Li}_{4-x}\text{Al}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as anode material for lithium-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53: 7079–7083.
- [12] HUANG S H, WEN Z Y, ZHU X J, Gu Z H. Preparation and cycling performance of Ag and doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [J]. *Electrochemistry Communications*, 2004, 6: 1093–1097.
- [13] QI Y L, HUANG Y D, JIA D Z, BAO S J, GUO Z P. Preparation and characterization of novel spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}\text{Br}_x$ anode materials[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54: 4772–4776.
- [14] LI X, QU M Z, YU Z L. Structural and electrochemical performances of $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Zr}_x\text{O}_{12}$ as anode material for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 487: 12–17.
- [15] AMATUCCI G G, BDWAY F, PASQUIER A D, ZHENG T. An asymmetric hybrid nonaqueous energy storage cell[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2001, 148(8): 930–939.
- [16] 熊训辉, 王志兴, 伍 凌, 李新海, 吴飞翔, 郭华军, 彭文杰. Al掺杂对 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 结构及性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2011, 21(9): 2146–2150.
- XIONG X H, WANG Z X, WU L, LI X H, WU F X, GUO H J, PENG W J. Effect of Al-doping on structure and electrochemical performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2011, 21(9): 2146–2150.
- [17] ROBERTSON A D, TUKAMOTO H, IRVINE J T S. $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_{1-3x}\text{Ti}_{1+2x}\text{O}_4$ ($0.0 \leq x \leq 0.33$) based spinels: Possible negative electrode materials for future Li-ion batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1999, 146(11): 3958–3962.
- [18] REALE P, PANERO S, RONCI F, ROSSI A V, SCROSATI B. Iron-Substituted lithium titanium spinels: Structural and electrochemical characterization[J]. *Chemistry Material*, 2003, 15: 3437–3442.
- [19] 姚经文, 吴 锋. 锂离子电池负极材料 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的合成及电化学性能[J]. *功能材料*, 2006, 37 (11): 1752–1754.
- YAO Jing-wen, WU Feng. Preparation and characterization of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material for lithium secondary batteries[J]. *Journal of Functional Materials*, 2006, 37 (11): 1752–1754.
- [20] 阮艳莉, 唐致远, 彭庆文. 尖晶石 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电池材料的合成与电化学性能研究[J]. *无机材料学报*, 2006, 21(4): 873–879.
- RUAN Yan-li, TANG Zhi-yuan, PENG Qing-wen. Synthesis and electrochemical performance of spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ electrode material[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2006, 21(4): 873–879.
- [21] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科学出版社, 2002: 20–36.
- CAO Chu-nan, ZHANG Jian-qing. The introduction of AC impedance spectra[M]. Beijing: Science Press, 2002: 20–36.
- [22] RAISTRICK I D, HO C, HUGGINS R A. Lithium ion conduction in Li_5AlO_4 , Li_5GaO_4 and Li_6ZnO_4 [J]. *Materials Research Bulletin*, 1976, 11(8): 953–957.
- [23] WANG G X, BRADHURST D H, DOU S X, LIU H K. Spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as an anode material for lithium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 1999, 83: 156–161.

(编辑 何学锋)