

原位聚合法制备锂离子电池负极材料 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -PAn 及其电化学性质

何则强^{1,2}, 熊利芝^{1,2}, 吴显明², 陈 上², 刘文萍², 黄可龙¹

- (1. 中南大学 化学化工学院, 长沙 410083;
2. 吉首大学 化学化工学院, 吉首 416000)

摘 要: 以醋酸锂和钛酸四丁酯为原料, 以乙醇为溶剂, 采用溶胶-凝胶法制备 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; 以苯胺、过硫酸铵为原料, 以盐酸为溶剂, 采用原位聚合法合成 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -聚苯胺复合材料。采用 X 射线衍射、红外光谱和电化学测试等对复合材料进行了表征。结果表明, 聚苯胺的加入明显提高了 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的电子导电性能, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -PAn 复合材料具有比 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 更好的高倍率性能和循环稳定性。0.1C 和 2.0C 放电时 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -PAn 的放电容量分别达到了 191.3 和 148.9 mA·h/g, 经 80 次循环后二者平均每次循环容量衰减率分别为 0.13% 和 0.61%。

关键词: 原位聚合法; $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; 聚苯胺; 锂离子电池

中图分类号: TM 912.9

文献标识码: A

In-situ polymerization method preparation and electrochemical properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -polyaniline anode material for lithium ion batteries

HE Ze-qiang^{1,2}, XIONG Li-zhi^{1,2}, WU Xian-ming², CHEN Shang², LIU Wen-ping², HUANG Ke-long¹

- (1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;
2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Jishou University, Jishou 416000, China)

Abstract: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ powders were prepared by sol-gel method using tetrabutyl titanate, lithium acetate and absolute alcohol as starting materials. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -polyaniline ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -PAn) composite was prepared by in situ polymerization method using aniline, ammonium persulfate and hydrochloric acid as starting materials. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -PAn composite was characterized by XRD, IR combined with electrochemical tests. The results show that the electrical conductivity is enhanced obviously due to the introduction of PAn to $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -PAn composite exhibits greater high rate capability and cyclability than $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. The composite can deliver a specific capacity of 191.3 and 148.9 mA·h/g, only 0.13% and 0.61% of the capacity are lost after discharging for 80 times at 0.1C and 2.0C, respectively.

Key words: in-situ polymerization method; $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; polyaniline; lithium ion batteries

由于具有优良的结构稳定性^[1-2]和安全性能, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 被认为是一种高功率锂离子电池和非对称混合电池的良好负极材料。但是, 由于 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 锂离子导电性和电子导电性很低, 导致其电流倍率性能差^[3-4]。为了克服这一缺陷, 人们采用许多方法, 包括

溶胶-凝胶法、掺杂和采用纳米技术等以提高其倍率性能^[1-2, 5]。研究表明, 加入 Ag 作为电子导电剂可以有效地改善高倍率性能^[6]。然而, 用 Ag 作为添加剂价格较贵, 能否找到新的廉价的导电添加剂是决定 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 能否得到广泛应用的关键因素之一。碳是一

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20376086); 中国博士后科学基金资助项目(2005037700); 湖南省自然科学基金资助项目(07JJ3014); 湖南省教育厅科研项目(07A058); 中南大学博士后科学基金资助项目(2004107)

通讯作者: 何则强, 副教授, 博士; 电话: 13787930478; E-mail: csuhzq@163.com

种很好的导电材料, 如果将碳材料掺杂到 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 中, 碳材料的导电性可以在一定程度上弥补 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电子导电性差的缺陷, 改善其性能。GUERFI 等^[7]研究了碳黑、高比表面碳、石墨以及聚合物热解碳等对 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 结构、形貌和电化学性能的影响, 认为通过选择不同的碳材料作为添加剂, 可以制备出性能优良的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料。何则强等^[8]采用简单的碳复合法在 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 表面包覆一层碳材料以提高其倍率性能。

最近, 导电聚合物被用来作为锂离子电池正、负极材料的添加剂以改善其电化学性能^[9-10]。导电聚合物复合材料具有良好的充放电性能, 表明导电聚合物可以作为电极颗粒之间的网络结构以保证其电接触。何则强等^[11]曾通过微乳液聚合法合成 SnO_2 -聚苯胺复合材料, 发现复合材料中的聚苯胺是无定形的, 聚苯胺在反应过程中沉积在 SnO_2 颗粒上形成 SnO_2 被聚苯胺包裹的复合材料, 有效地保证了电极过程中 Sn 颗粒之间的电接触, 改善了纳米 SnO_2 的循环性能。但对于 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -聚苯胺复合材料的研究还未见文献报道。本文作者采用溶胶-凝胶法合成 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 用原位聚合法合成 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -聚苯胺复合材料, 研究其电化学性能。

1 实验

将 6.151 g $\text{CH}_3\text{COOLi}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于无水乙醇中, 然后缓慢地向其中加入 10 mL 钛酸四丁酯(溶液中 Li 和 Ti 的物质的量比为 4:5), 并通过磁力搅拌器搅拌 30 min, 得到 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 前驱体溶液。然后向此溶液中加入几滴去离子水并放在干燥箱中 100 °C 保持 4 h, 得到白色或淡黄色的前驱体干凝胶, 将此干凝胶在马弗炉中 800 °C 热处理 20 h, 充分研磨得到 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粉末。

分别将 0.01 mol 苯胺和 0.01 mol 过硫酸铵溶液溶于 25 mL 浓度为 1 mol/L 的盐酸中, 然后将过硫酸铵的盐酸溶液全部倒至苯胺的盐酸溶液中, 并开始计时。两者混合 3 min 后, 按照 $w(\text{聚苯胺}):w(\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12})=1:19$ 将 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粉末加入到反应体系中, 在 30 °C 下反应 18 h。

反应结束后, 产物经过过滤收集, 滤饼先用 0.2 mol/L 盐酸溶液淋洗至无色, 然后用 50 mL 丙酮淋洗, 最后用 0.2 mol/L 盐酸溶液淋洗; 接着用含有 0.01 mol 苯胺的 1 mol/L 盐酸溶液 50 mL 静止浸泡处理 1.5 h 后, 过滤。用苯胺盐酸溶液处理过的滤饼再经过 0.2 mol/L 的盐酸溶液、丙酮淋洗, 反复 3 次。在 60 °C 的真空干燥箱中干燥至恒重, 得到 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -聚苯胺复合材料。

采用日本 Rigaku 型 X 射线粉末衍射仪对样品进行物相分析($\text{Cu K}\alpha$ 辐射, 40 kV, 100 mA, 步宽 0.02°, 扫描速度 0.5 (°)/min, 扫描范围(2θ)为 10°~90°)。采用美国 Nicolet 公司的傅立叶变换红外谱仪对样品进行红外光谱研究(波长: 4 000~400 cm^{-1} ; 分辨率: 0.3 cm^{-1})。

将 80% 的样品、10% 的乙炔黑和 10% 的聚偏氟乙烯(PVDF)溶解在溶剂 N-甲基吡咯烷酮(NMP)中形成浆料。将浆料均匀涂在铜箔上, 涂层的厚度约为 100 μm 。将涂好的电极片裁剪成面积为 1 cm^2 的工作电极, 在 60 °C 下真空干燥 12 h 备用。测试电池采用常规的扣式电池, 以金属锂箔为对电极, 1.0 mol/L LiPF_6 的 EC-DMC(体积比为 1:1)溶液为电解液, 在充满氩气的手套箱中装配而成。所有的电化学测试在电化学综合测试系统上完成。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -PAn 复合材料的表征

图 1 所示为 PAn(a)、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (b)和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (c)的 X 射线衍射图。图 1(a)的 X 射线衍射峰主要在 $2\theta=10^\circ\sim 30^\circ$, 表明合成产物为聚苯胺, 属假正交晶系晶胞结构, 在这种晶胞单元中聚合物单链和氯阴离子按非常紧密的方式堆砌^[12]。图 1(b)所示为是经 800 °C 热处理溶胶-凝胶法合成的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粉末 X 射线衍射谱。图 1 中所有衍射峰都能与标准卡片(卡片号: 490207)很好地吻合, 表明合成产物是尖晶石型结构的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。产物为面心立方结构(空间群 $\text{Fd}3\text{M}$), 其晶

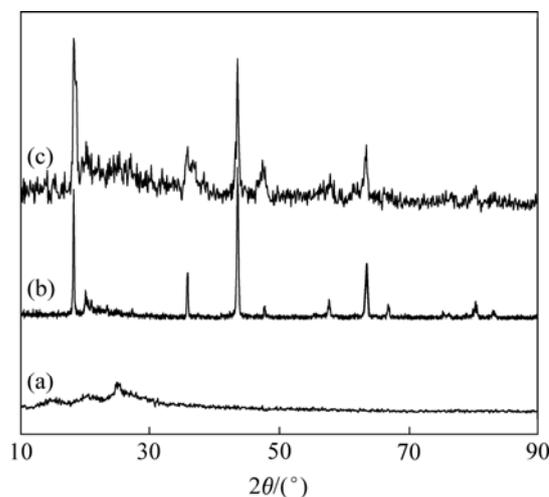


图 1 PAn(a)、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (b)和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -PAn(c)的 X 射线衍射谱

Fig.1 XRD patterns of PAn(a), $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (b) and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -PAn(c)

格参数 a 为 8.36×10^{-10} m, 在此结构中锂离子位于四面体 8a 位置, 四价钛离子和其余锂离子则分布在八面体的 16d 位置(Li:Ti 的原子数比为 4:5), 而氧原子位于 32e 位置^[13-14]。从图 1(c)中未发现 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -PAN 在 $2\theta=10^\circ\sim 30^\circ$ 有聚苯胺的衍射峰, 表明复合材料中的聚苯胺组分以非晶态的形式存在, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的存在对聚苯胺的 X 射线衍射谱产生了明显影响。这种现象产生的原因可能是聚苯胺在 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 颗粒表面的沉积阻碍了聚苯胺结晶的形成, 这与 FUSALLBA 等^[15]报道的聚苯胺/三硫化钼复合材料中三硫化钼使聚苯胺的结晶度下降的现象类似。

图 2 所示为 PAN(a)、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (b)和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -PAN(c)的红外光谱。从图 2 中曲线(a)可以看出, PAN 在 819、1 131、1 299 和 3 454 cm^{-1} 等处出现较强的吸收峰^[16]。它们分别对应于二取代苯的 C—H 面外弯曲振动、N=Ar=N 的模式振动、C—N 伸缩振动和 N—H 的伸缩振动; 在 1 497、1 581 cm^{-1} 处出现的 2 个较强的吸收峰为 N—Ar—N 环的骨架振动和 N=Ar=N 骨架振动。图 2 中曲线(b)上, 在 676.8 cm^{-1} 和 457.0 cm^{-1} 处分别出现了 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的 Ti—O 的对称和反对称伸缩振动吸收峰^[17]。图 2 中曲线(c)上除存在聚苯胺的特征吸收外, 还在 676.8 cm^{-1} 和 457.0 cm^{-1} 处出现了 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的 Ti—O 的伸缩振动吸收, 表明复合材料具有 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 和 PAN 的共同特征, 是两者的复合体。

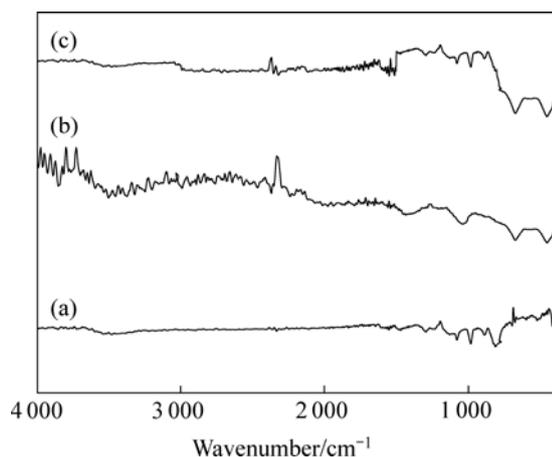


图 2 PAN(a)、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (b)和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -PAN(c)的红外光谱
Fig.2 IR spectra of PAN(a), $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (b) and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -PAN(c)

2.2 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -PAN 复合材料的电化学性能

图 3 所示为不同电流倍率下 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -PAN 电极的首次放电曲线。从图 3 可以看到, 随着电流倍率的增大, 有 3 个方面的影响: 1) 电池电压显著降低, 从 0.1C 时的 1.60 V 降低到 2.0C 时的 1.35 V; 2) 复合材

料的放电容量不断降低, 从 0.1C 时的 191.3 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 降低到 2.0C 时的 148.9 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$; 3) 在 0.6~0.7 V 之间出现的电压平台越来越明显, 该电压平台所对应的放电容量越来越多, 这与文献报道的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Ag}$ 复合材料的放电曲线相似^[18-19]。

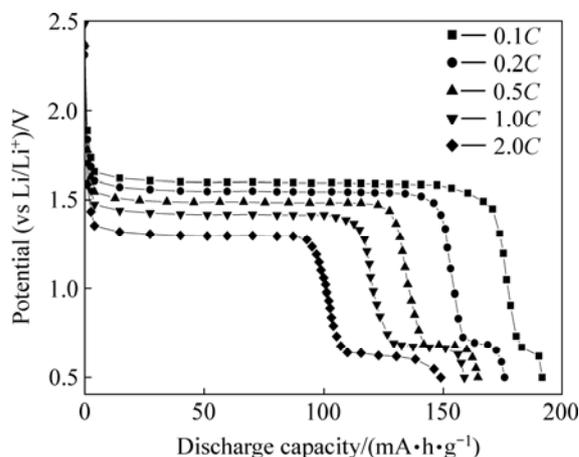


图 3 不同电流倍率下 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -PAN 电极的首次放电曲线
Fig.3 The first discharge curves of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -PAN and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ at various current rates (2.5~0.5V; 1C=175 mA/g)

不同电流倍率下 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -PAN 电极的放电容量随循环次数的变化曲线示于图 4。从图 4 可以看到, 随着电流倍率的增大, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -PAN 的放电容量逐渐降低, 80 次循环后, 0.1C 放电时放电容量从 191.3 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 下降到 172.0 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$, 平均每次循环的容量损失为 0.13%; 2.0C 时放电时放电容量从 148.9 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 下降到 76.2 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$, 平均每次循环的容量损失为 0.61%。这是因为低电流倍率时, 电池极化较小, 容量衰减小, 所以 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -PAN 循环性能较好。

表 1 所列为 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -PAN 复合材料和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料循环性能的比较。从表 1 可以很明显地看到,

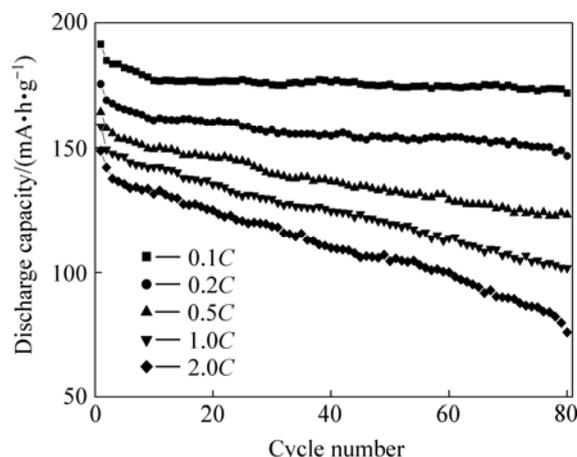


图 4 不同电流倍率下 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -PAN 电极的循环性能曲线
Fig.4 Cyclability of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -PAN at various current rates (2.5~0.5 V; 1C=175 mA/g)

表 1 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -PAn 复合材料和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料循环性能的比较Table 1 Comparison of cycling performance for $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -PAn and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode materials

Sample	Charge-discharge rate	1st discharge capacity/($\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)	10th discharge capacity/($\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)	Capacity loss/%
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -PAn	0.1C	191.3	177.0	0.75
	0.2C	175.6	161.2	0.82
	0.5C	164.5	149.5	0.91
	1.0C	158.8	142.4	1.03
	2.0C	148.9	131.6	1.16
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	0.1C	195.2	179.4	0.81
	0.2C	179.8	162.5	0.96
	0.5C	168.5	149.3	1.14
	1.0C	161.4	140.1	1.32
	2.0C	149.3	125.9	1.57

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -PAn 复合材料的可逆比容量略低于 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的可逆比容量, 这是由于复合材料中加入聚苯胺后, 活性物质的相对含量减少了的缘故。随着放电倍率的增大, 由于极化作用增大, 2 种材料的容量都在降低。从 10 次循环后的容量损失来看, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -PAn 复合材料在不同倍率下放电时平均每次循环的容量损失明显低于 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 如 2.0C 放电时 10 次循环后 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极的可逆容量为 125.9 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 平均每次的容量损失为 1.57%; 而相同条件下, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -PAn 复合材料的可逆容量达到 131.6 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 平均每次的容量损失只有 1.16%。由于 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 导电性能较差, 加入导电的聚苯胺后, 增强了锂离子在电极表面的嵌入反应, 减少了电池的极化作用, 因此, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -PAn 复合材料的循环性能明显优于 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的循环性能。这个结果与文献报道的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Ag}$ 复合材料的性能相似^[20]。

3 结论

1) 采用原位聚合法合成 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -聚苯胺复合材料。在复合材料中, 聚苯胺组分以非晶态的形式包覆在 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的表面。

2) 由于聚苯胺的加入明显提高了 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的电子导电性能, 增强了锂离子在电极表面的嵌入反应, 减少了电池的极化作用, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -PAn 复合材料具有比 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 更好的高倍率性能和循环稳定性。

REFERENCES

- [1] FU L J, LIU H, LI C, WU Y P, RAHM E, HOLZE R, WU H Q. Electrode materials for lithium secondary batteries prepared by sol-gel methods[J]. Prog Mater Sci, 2005, 50: 881-887.
- [2] WU Y P, DAI X B, MA J Q. Lithium ion batteries—practice and application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004.
- [3] AMATUCCI G G, BADWAY F, PASQUIER A D, ZHENG T. An asymmetric hybrid nonaqueous energy storage cell[J]. J Electrochem Soc, 2001, 148(8): A930-939.
- [4] SINGHAL A, SKANDAN G, AMATUCCI G, BADWAY F, YE N, MANTHIRAM A, YE H, XU J J. Nanostructured electrodes for next generation rechargeable electrochemical devices[J]. J Power Sources, 2004, 129(1): 38-44.
- [5] KAVAN L, PROCHAZKA J, SPITLER T M, KALBÁ M, ZUKALOVÁ M, DREZEN T, GRÄTZEL M. Li Insertion into $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (Spinel)[J]. J Electrochem Soc, 2003, 150(7): A1000-1005.
- [6] HUANG S H, WEN Z Y, ZHU X J, GU Z H. Preparation and electrochemical performance of Ag doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [J]. Electrochem Commun, 2004, 6(11): 1093-1097.
- [7] GUERFI A, CHAREST P A, KINOSHITA K, PERRIER M, ZAGHIBET K. Nano electronically conductive titanium-spinel as lithium ion storage negative electrode[J]. J Power Sources, 2004, 126(1/2): 163-168.
- [8] 何则强, 刘文萍, 熊利芝, 陈 上, 吴显明, 樊绍兵. 锂离子电池用 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -碳复合材料的制备与电化学性能[J]. 无机化学学报, 2007, 23(4): 733-737.
HE Ze-qiang, LIU Wen-ping, XIONG Li-zhi, CHEN Shang, WU Xian-ming, FAN Shao-bing. Preparation and electrochemical

- properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -C composite as anode for lithium ion batteries[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2007, 23(4): 733-737.
- [9] GUO Z P, WANG J Z, LIU H K, DOU S X. Study of silicon/polypyrrole composite as anode materials for Li-ion batteries[J]. J Power Sources, 2005, 146(1/2): 448-451.
- [10] DU PASQUIER A, ORSINI F, GOZDZ A S, TARASCON J M. Electrochemical behaviour of LiMn_2O_4 -PPy composite cathodes in the 4-V region[J]. J Power Sources, 1999, 81(1/2): 607-611.
- [11] 何则强, 刘文萍, 熊利芝, 舒晖, 吴显明, 陈上, 黄可龙. 锂离子电池用 SnO_2 -聚苯胺复合材料的制备与表征[J]. 无机化学学报, 2007, 23(5): 813-826.
- HE Ze-qiang, LIU Wen-ping, XIONG Li-zhi, SHU Hui, WU Xian-ming, CHEN Shang, HUANG Ke-long. Synthesis and characterization of SnO_2 -polyaniline composite as anode for lithium ion batteries[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2007, 23(5): 813-826.
- [12] POUGET J P, JOZEFOWICZ M E, EPSTEIN A J, TANG X, MACDIARMID A G. X-ray structure of polyaniline[J]. Macromolecules, 1991, 24(3): 779-789.
- [13] WU Yun, HU Li-li, JIANG Zhong-hong, KE Qi. Study on the electrochemical properties of Fe_2O_3 - TiO_2 films prepared by sol-gel process[J]. J Electrochem Soc, 1997, 144(5): 1728-1733.
- [14] PARK Y J, KIM J G, KIM M K, CHUNG H T, UM W S, KIM M H, KIM H G. Fabrication of LiMn_2O_4 thin films by sol-gel method for cathode materials of microbattery[J]. J Power Sources, 1998, 76(1): 41-47.
- [15] FUSALBA F, BELANGER D. Chemical synthesis and characterization of polyaniline-molybdenum trisulfide composite[J]. J Mater Res, 1999, 14(5): 1805-1813.
- [16] WANG M X. Absorption spectra of thin film of polyaniline[J]. J Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1992, 30(4): 543-549.
- [17] HAO Yan-jing, LAI Qiong-yu, XU Zhi-hui, LIU Xue-qi, JI Xiao-yang. Synthesis by TEA sol-gel method and electrochemical properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material for lithium-ion battery[J]. Solid State Ionics, 2005, 176(13/14): 1201-1206.
- [18] NAKAHARA K, NAKAJIMA R, MATSUSHIMA T, MAJIMA H. Preparation of particulate $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ having excellent characteristics as an electrode active material for power storage cells[J]. J Power Sources, 2003, 117(1/2): 131-136.
- [19] HUANG S H, WEN Z Y, ZHANG J C, GU Z H, XU X H. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Ag}$ composite as electrode materials for lithium-ion battery[J]. Solid State Ionics, 2006, 177(9/10): 851-855.
- [20] 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]. J Electrochem Soc, 1999, 146(11): 3958-3962.

(编辑 赵俊)