

烧结温度和时间对 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电化学性能的影响

方 杰, 王志兴, 李新海, 胡 维, 郭华军, 彭文杰, 伍 凌

(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 以纳米 TiO_2 和 Li_2CO_3 为原料, 通过固相反应法制备负极材料 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 研究焙烧温度和时间对合成 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品电化学性能的影响。利用 TG、XRD、SEM 和充放电测试表征 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的物理性能和充放电性能。结果表明: 焙烧温度的选择比延长焙烧时间对 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的性能影响更大, 提高焙烧温度和延长焙烧时间, 都能够促进晶体结构的完整, 改善材料的电化学性能; 经 800 ℃ 焙烧 24 h 得到的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 首次放电容量为 167 mA·h/g, 经过 80 次充放电循环, 容量几乎没有衰减; 对 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 充电到 0.5 V, 充电曲线上均观察到明显的极化现象, 极化程度同活性物质的颗粒大小和结合情况有关。

关键词: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; 负极材料; 物理性能; 电化学性能

中图分类号: TM 912

文献标识码: A

Effect of sintering temperature and time on electrochemical performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

FANG Jie, WANG Zhi-xing, LI Xin-hai, HU Wei, GUO Hua-jun, PENG Wen-jie, WU Ling

(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Anode materials $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ were prepared by one-step solid-state reaction using Li_2CO_3 and nano- TiO_2 as precursors, and the effects of sintering temperature and time on the performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ were investigated. The physical properties and charge-discharge performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ were characterized by TG analysis, XRD, SEM and electrochemical measurement, respectively. The results show that the selection of sintering temperature is more important than extension of sintering time, and the extension of sintering temperature and time can improve the crystal structure and electrochemical performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. The initial discharge capacity is 167 mA·h/g for the samples prepared at 800 ℃ for 24 h, and without capacity fading almost after 80 cycles. Polarization is clearly observed on the charge curves of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ when charged to 0.5 V, the extent of polarization is related to $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ particle size and integration of particles.

Key words: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; anode materials; physical properties; electrochemical performance

炭负极材料由于工作电压(约 0.1 V(vs Li/Li^+))接近金属锂的析出电位, 当电池过充电时, 炭电极表面可能析出锂枝晶, 因此, 影响电池的安全性能^[1]。尖晶石型钛酸锂($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)作为可供选择的锂离子电池负极材料具有以下优点: 在充放电过程中几乎不发生结构改变, 循环性能好, 是一种“零应变”的插锂材料^[2-5]; 工作电位高(1.55 V(vs Li/Li^+)), 不会形成固体

电解质膜, 可逆容量大, 具有很好的充放电平台^[6-8]。与商业化的炭负极材料相比, 钛酸锂具有更好的电化学性能和安全性。随着混合动力汽车和电动汽车研究的兴起, 具有较大比表面积的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 又被发现可以用于替代活性炭双电层电容器的一极, 发挥其相对比容量高的优势, 成为理想的不对称超级电容器的电极材料^[9]。

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目(2007CB613607)

收稿日期: 2009-04-22; 修订日期: 2009-06-29

通信作者: 王志兴, 教授, 博士, 电话: 0731-88836633; E-mail: zxwang@mail.csu.edu.cn

尖晶石型 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的主要合成方法有固相法和溶胶-凝胶法。溶胶-凝胶法能够实现材料高导电性与高振实密度相统一,但工艺流程复杂^[10];固相法因操作简单、成本低、适宜工业化生产而被广泛采用。在固相合成法中,焙烧温度和时间对产物性能影响较大。另外,研究表明^[11-14]:高温固相法合成 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 可能会导致产物不均匀、形貌不规则以及产物颗粒大等缺点,而电极材料 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的颗粒大小对其高倍率充放电性能影响较大。目前,固相法合成 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 主要集中于掺杂改善其导电性能和降低颗粒尺寸以提高其倍率性能的研究。此外,杨建文等^[15]和许江枫等^[16]分别采用正交实验的方法研究了钛源、锂源、温度、时间等因素对 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的电化学性能的影响。WU等^[17]研究原料 TiO_2 的性能对 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电化学性能的影响。

本文作者以纳米 TiO_2 和 Li_2CO_3 为原料,采用无水乙醇作为分散剂,将原料混合均匀,通过固相法合成锂离子电池负极材料 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。系统研究合成温度和时间对产物物理性能的影响,并进一步探讨产物 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的物理性能对其电化学性能的影响规律,为固相法合成性能优越的锂离子电池负极材料 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 奠定基础。

1 实验

1.1 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品的制备

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品的合成流程如下,按Li与Ti摩尔比为4:5称取 Li_2CO_3 与纳米 TiO_2 。考虑到焙烧时 Li_2CO_3 的损失,称样时 Li_2CO_3 过量2%(质量分数)。使用无水乙醇作为分散剂,在研钵中研磨2h,充分混合后干燥。将干燥后的样品直接放到管式电阻炉中以5℃/min的升温速度分别升到600、700、800和900℃,在空气气氛中焙烧一定时间后随炉冷却,最后将焙烧产物研磨得到实验所需要的样品。

1.2 TG测试

取约10 mg的 Li_2CO_3 与 TiO_2 混合后的样品置于刚玉坩埚内,在空气气氛下以5℃/min的升温,测试温度范围为25~1 000℃。实验仪器采用METTLER TOLEDO TGA/SDTA851e型热分析仪。

1.3 合成材料的物理化学性能表征

采用X射线衍射仪(Rigaku公司,日本)对合成的材料进行物相分析,以 CuK_α 靶作为辐射源,电压40 kV,

电流50 mA,步宽为0.02°,扫描速度为2(°)/min,衍射角的扫描范围为10°~85°。用JEOL公司生产的JSM-5600LV型扫描电子显微镜观察材料的表面形貌。

1.4 电池的制作及电化学性能测试

通过2025型扣式电池测试材料的电化学性能。

2025型扣式电池的制作工序如下:合成的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、乙炔黑(电池级,广东省化工进出口公司)和PVDF(聚偏二氟乙烯,电池级,法国阿托化学)按质量比8:1:1混合并研磨均匀后,加入适量有机溶剂NMP(N-甲基吡咯烷酮,99.9%,南京京龙化工厂),研磨成均匀糊状物后,涂于铜箔上,在120℃下真空干燥12 h,再将干燥好的电极片制成 $\phi 14$ mm的工作电极。以金属锂片作为负极,Celgard 2400微孔聚丙烯膜(Celgard Inc. USA)为隔膜,以1 mol/L LiPF_6 的EC(碳酸乙烯酯)、DMC(1,2-二甲氧基碳酸酯)和EMC(碳酸甲乙酯)(体积比为1:1:1)溶液为电解液,组装成2025型扣式电池。在武汉LAND电池测试系统上测试样品的充放电性能。充放电倍率为0.1C,充放电电压范围为0.5~3.0 V,测试温度为(25±2)℃。为了讨论的方便,规定嵌锂过程为充电过程,脱锂过程为放电过程。

2 结果与讨论

2.1 TG分析

Li_2CO_3 与纳米 TiO_2 前驱体混合物的热重曲线如图1所示。由图1可以看出,曲线主要分为如下3段:50~200℃间的连续质量损失,大约为4%,主要是由混合物中水分的挥发引起的质量损失;200~600℃间

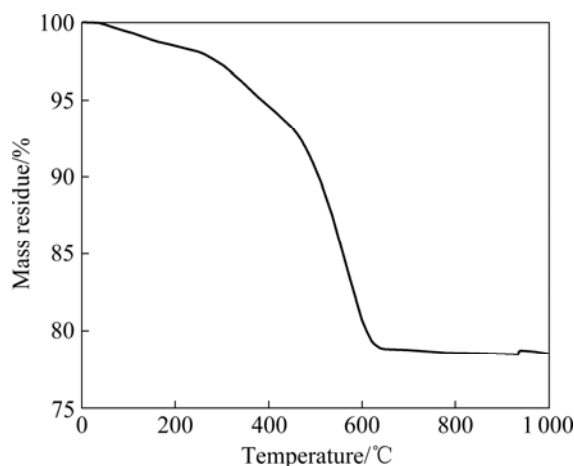


图1 前驱体混合物的TG曲线

Fig.1 TG curve of precursor

的质量损失, 主要由 Li_2CO_3 的分解释放 CO_2 引起的质量损失, 大约 18%; 600~1 000 °C 间质量基本保持不变, 质量保持率为 78% 左右, 表明在该温度范围内, 反应基本完成。因此, 在本实验中, 选取 600、700、800 和 900 °C 4 个不同的温度焙烧制备 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料。

2.2 合成 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的物理性能

图 2 所示为前驱体在不同温度下焙烧 12 h 产物的 XRD 谱。对照标准谱(卡片号 PDF49-0207, 49-1433, 33-0831)可以看出, 600 °C 合成的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 中含有大量 TiO_2 和 Li_2TiO_3 杂相, 700 °C 下合成的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 中还含有少量 TiO_2 杂相。随着焙烧温度的升高, 尖晶石结构的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 特征衍射峰明显变尖锐, 强度明显增大, 说明升高温度能够促进晶粒的生长, 有利于晶体结构更加完整。另外, 低温下合成的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 中存在的杂相表明 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的合成反应按照反应(1)和(2)分步进行。

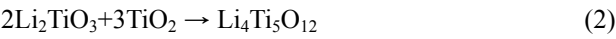


图 3 所示为前驱体在不同温度下焙烧 12 h 后产物的 SEM 像。从图 3 中可以看出, 600 °C 合成的样品比较分散, 团聚并不明显, 颗粒没有规则的形状。700 °C 下合成的产物发生明显的团聚, 一次颗粒比较细小,

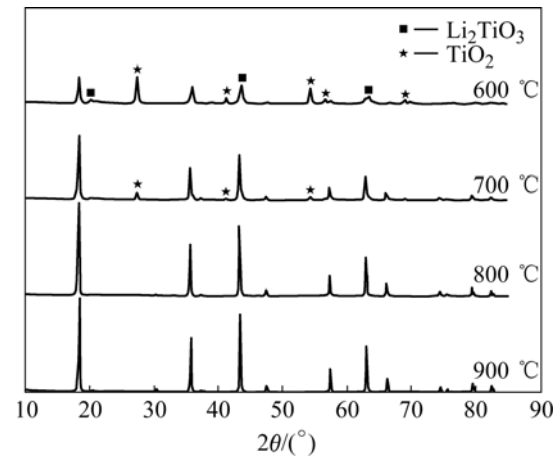


图 2 前驱体在不同温度下焙烧 12 h 后产物的 XRD 谱
Fig.2 XRD patterns of products from samples sintered for 12 h under different temperatures

并且呈现出规则的立方体形貌。这一结果与 X 射线衍射分析结果一致, 700 °C 时制备的产物只含少许 TiO_2 杂相, 基本为尖晶石结构的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 表明随着焙烧温度的升高, 一次颗粒生长得更大, 形状更规则, 团聚现象更明显。800 °C 焙烧的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品, 组成二次颗粒的一次颗粒间存在明显的间隙, 这些空隙的存在有助于锂离子的传输和扩散。900 °C 时合成的产物一次颗粒间的空隙基本消失, 这可能是由于焙烧的温

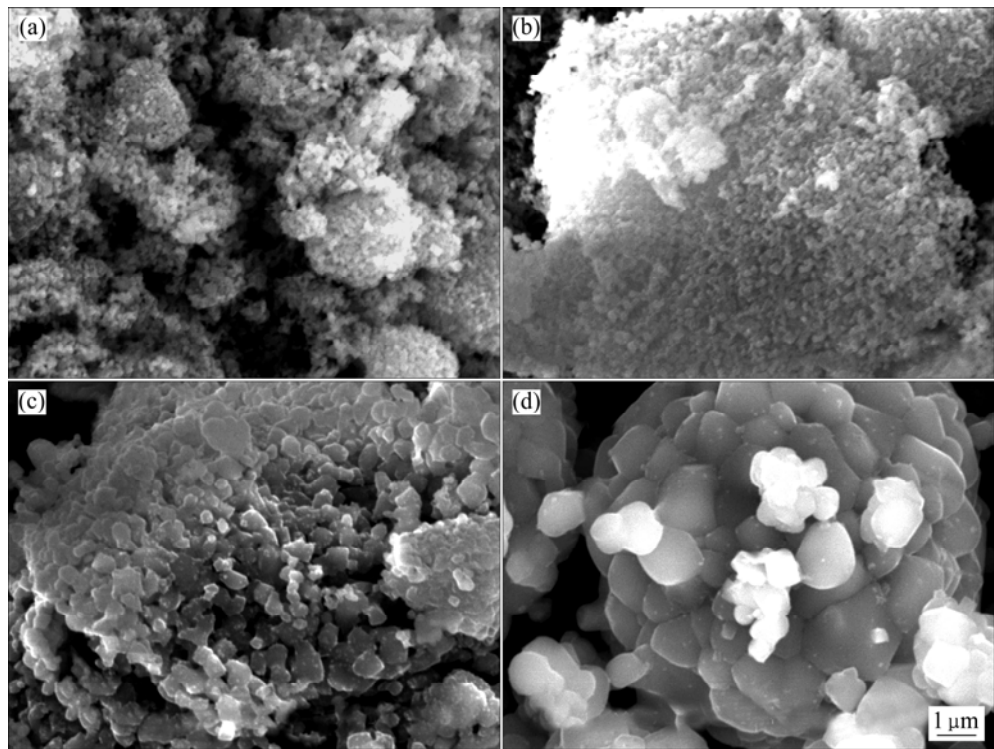


图 3 前驱体在不同温度下焙烧 12 h 产物的 SEM 像
Fig.3 SEM images of products from samples sintered for 12 h under different temperatures: (a) 600 °C ; (b) 700 °C ; (c) 800 °C ; (d) 900 °C

度过高,产物发生熔化导致。因此,在一定的温度范围内,升高温度有助于样品晶粒的完整长大。但过高的温度也会导致合成样品的性能变差。

图 4 所示为 800 ℃ 时焙烧不同时间合成样品的 XRD 谱。从图 4 中可以看出,合成的样品均为尖晶石结构的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 纯相,均不存在低温合成时出现的 TiO_2 杂相。因此,相对于焙烧时间来说,选择合适的焙烧温度更重要,更有利于合成 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品。其中,

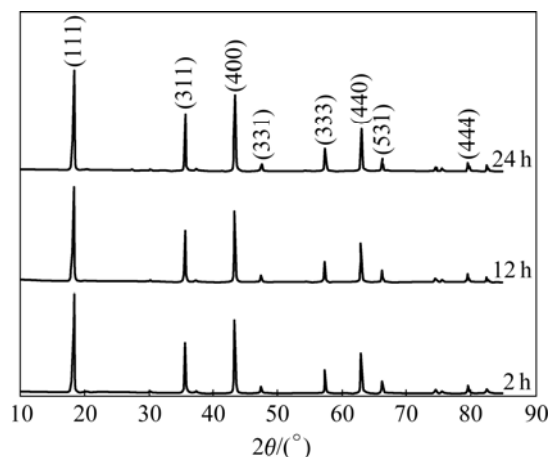


图 4 800 ℃ 焙烧不同时间后产物的 XRD 谱

Fig.4 XRD patterns of products from samples sintered at 800 ℃ for various times

焙烧 24 h 合成样品的衍射峰比其它两个样品的更尖锐,说明在一定的焙烧温度下,适当延长焙烧时间有助于形成较完整的晶形结构。

图 5 所示为 800 ℃ 焙烧不同时间合成的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品 SEM 像。由图 5 可以看出,产物均为规则的立方体形状,一次颗粒的大小为 0.2~0.4 μm。其中,800 ℃ 焙烧 2 h 后合成的样品团聚度较其它几个样品的低。随着焙烧时间的延长,样品颗粒呈现微小的增大趋势,一次颗粒间结合得更紧密。表明延长焙烧时间能够促进颗粒的生长,使晶体生长更完整。

2.3 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的充放电性能及循环性能测试

图 6 所示为不同温度下合成样品的首次充放电测试结果。从图 6 中可以看出,600 ℃ 下合成的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 充放电性能较差,特别是 1.55 V 平台充放电容量低,主要是由于焙烧的温度偏低,合成的样品不纯,含有大量的杂质所致;随着焙烧温度的升高,放电比容量明显增大,其中,800 ℃、900 ℃ 合成的样品放电容量均为 163 mA·h/g,700 ℃ 合成的样品放电比容量高达 170 mA·h/g,其原因可能是合成的样品中含有少量 TiO_2 杂质,导致充放电比容量升高。另外,从图中还可以看出,随着焙烧温度的升高, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 放电平台容量显著提高,结合 XRD 和 SEM 图可知,主要是

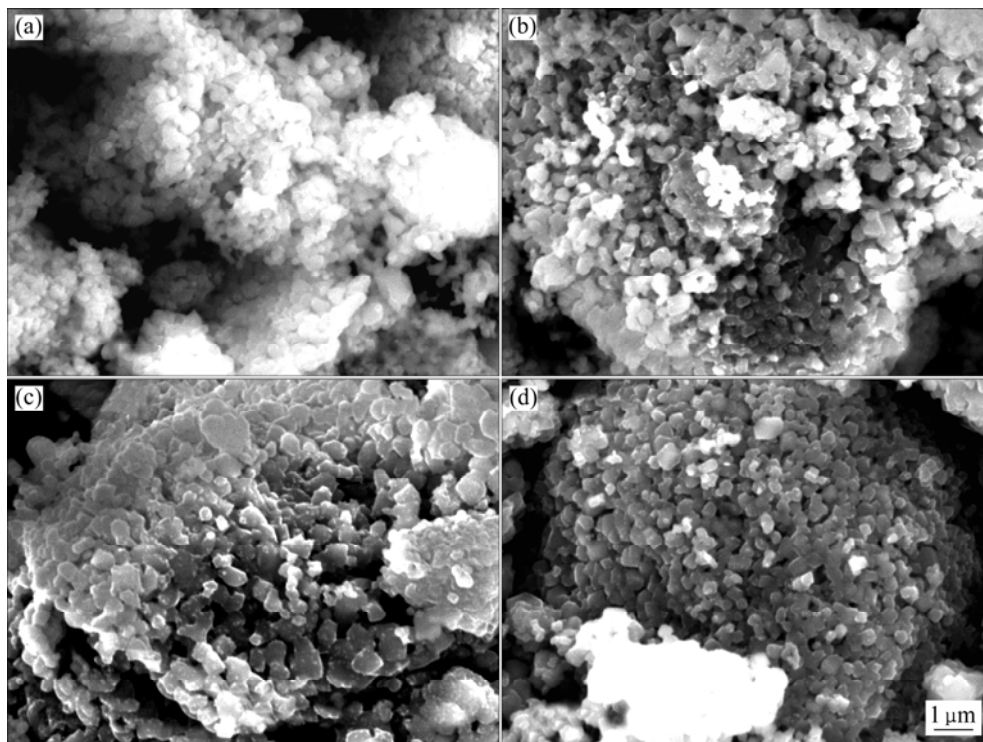


图 5 800 ℃ 焙烧不同时间后产物的 SEM 像

Fig.5 SEM images of products from samples synthesized at 800 ℃ for various times: (a) 2 h; (b) 6 h; (c) 12 h; (d) 24 h

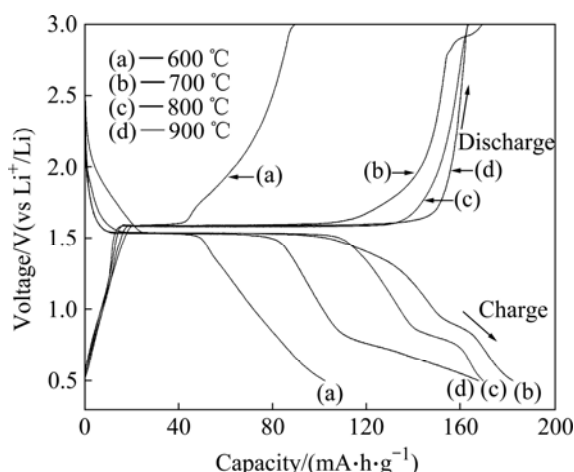


图 6 不同温度下焙烧 12 h 产物的首次充放电曲线

Fig.6 Initial charge-discharge curves of products from samples sintered for 12 h at different temperatures

由于焙烧温度的提高,晶体生长较完整,锂离子扩散的通道比较完善,从而降低电化学极化。

图 7 所示为 800 °C 下焙烧不同时间合成产物的首次充放电曲线。从图 7 中可以看出,样品充放电容量均较高,焙烧 2、6、12 和 24 h 合成的样品的放电比容量分别为 156、158、163 和 167 mA·h/g,即随着焙烧时间的延长,样品放电容量呈现上升趋势。另外,延长焙烧时间,放电平台也明显延长,延长同时晶体生长更完整,这一定程度上降低电极材料的极化,使其容量增加。

另外,从图 6 和 7 中均可以看出,合成产物的充电曲线出现两个明显的电压平台,即 1.55 和 0.75 V 附

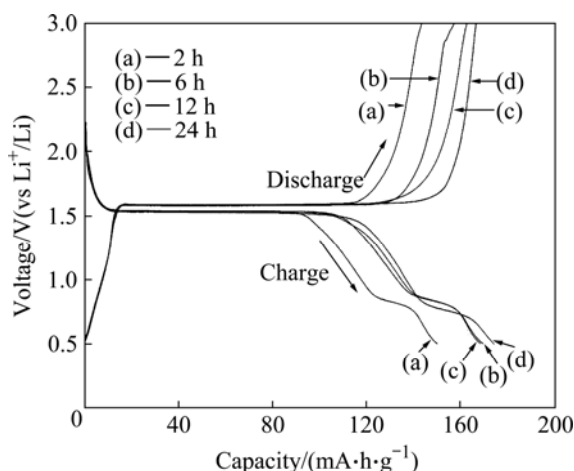
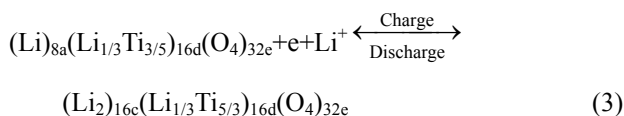


图 7 800 °C 焙烧不同时间后产物的首次充放电曲线

Fig.7 Initial charge-discharge curves of products from samples synthesized at 800 °C for various times

近的两个电压平台。



1.55 V 充电平台是 Li^+ 嵌入 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 向 $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 转变产生的,在实际的充放电过程中,这个平台的容量大小受活性物质颗粒大小和充电电流密度控制^[18-19],嵌锂反应速度由反应(3)决定。随后即产生一个明显的电压降和 0.75 V 充电平台,YAO 等^[20]将 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 充电至 0 V 也观察到 0.75 V 放电平台,他认为这是由 Li^+ 扩散克服更大的阻力产生的欧姆压降和碳引发的容量所致。随着嵌锂反应的进行,电极表面的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 转变成 $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, Li^+ 和电子必须穿过 $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 层才能进行嵌锂反应,由于 $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 中扩散通道已经全部被 Li^+ 占据, Li^+ 和电子的扩散成为速度控制步骤,因此,极化增大,充电电压下降, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}$ 电池在 1.5 V~0 V 之间充电,导电剂乙炔黑也会嵌锂,乙炔黑分散在活性物质中间,起到传输 Li^+ 载体的作用, Li^+ 和电子通过 $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 层的阻力有所下降,所以在 0.75 V 附近产生一个电压平台。这在图 6 中表现得非常明显,900 °C 下焙烧产物颗粒较大,且颗粒间的间隙基本消失,导致 1.55 V 充电平台容量小,极化快。而 700 °C 下焙烧产物颗粒小,且颗粒间还存在大量的间隙,这些都有利于锂离子扩散,产物也具有更大的平台容量,所以 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的电化学性能同颗粒大小和颗粒间的结合情况有关,产物的颗粒越大或者颗粒之间结合过于紧密,都会使材料的极化增大。

放电过程与充电过程相反,是个脱锂过程, Li^+ 扩散不会成为速度控制步骤,因此放电平台平缓,此时放电容量和结晶程度有关,更高温度下产物具有更完整的晶型,放电容量也更高。

从改善 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电化学性能角度出发,提高材料的电导率和减小锂离子传输路径可以改善 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的充电性能,LIU 等^[21]和熊利芝等^[22]已证实,用碳元素掺杂 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 可以改善材料的导电性能,充电时 1.55 V 平台容量达到 160 mA·h/g,显著抑制了极化;另外,YIN 等^[23]通过改进的流变相反应法合成了颗粒尺寸较小的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$,减少锂离子的扩散路径,也提高充电过程中 1.55 V 平台的容量^[23]。

图 8 所示为 800 °C 焙烧 24 h 产物的循环性能曲线。从图 8 可以看出,循环 80 次后容量变为 162 mA·h/g,容量保持率为 97%,表明固相法合成的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的结构很稳定。

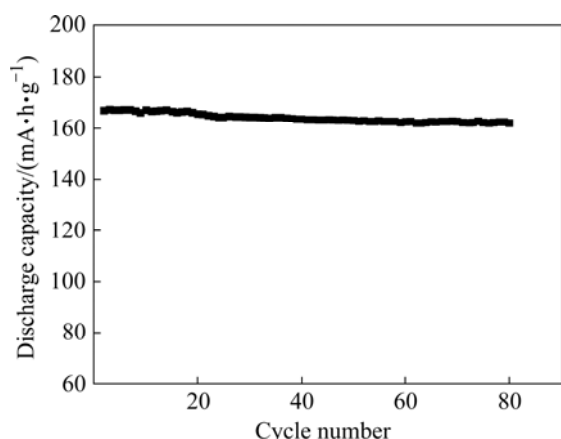


图 8 800 °C 焙烧 24 h 后产物的循环性能

Fig.8 Cycling performance of products from samples synthesized at 800 °C for 24 h

3 结论

1) 在固相反应法制备锂离子电池负极材料 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 过程中, 焙烧温度的选择比延长焙烧时间对 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的性能影响更大, 适当提高焙烧温度和延长焙烧时间, 都能够促进晶体结构的完整, 改善材料的电化学性能, 使放电容量和放电平台容量均有所增加。

2) 800 °C 下焙烧得到纯相 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的一次颗粒大小为 0.2~0.4 μm , 在此温度下焙烧 24 h 得到的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的首次放电容量为 167 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$, 经过 80 次充放电循环, 容量容量变为 162 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 。

3) 对合成的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 充电到 0.5 V, 在充电曲线上均观察到由于扩散阻力的增加导致的极化现象, 产物颗粒越大, 结合越紧密, 极化程度也相应增大。

REFERENCES

- [1] BIENSAN P, SIMON B, PERES J P, DE GUIBERT A, BROUSSELY M, BODET J M, PERTON F. On safety of lithium-ion cells[J]. Journal of power Sources, 1999, 81/82: 906-912.
- [2] ARIYOSHI K, YAMAMOTO S, OHZUKU T. Three-volt lithium-ion battery with $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}]\text{O}_4$ and the zero-strain insertion material of $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ [J]. Journal of Power Sources, 2003, 119/121: 959-963.
- [3] WOO S W, DOKKO K, KANAMURA K. Preparation and characterization of three dimensionally ordered macroporous $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode for lithium batteries[J]. Electrochimica Acta, 2007, 53: 79-82.
- [4] 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 Electrochemical Society, 1995, 142(5): 1431-1435.
- [5] JIANG J, CHEN J, DAHN J R. Comparison of the reactions between $\text{Li}_{7/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ or LiC_6 and nonaqueous solvents or electrolytes using accelerating rate calorimetry[J]. Journal of Electrochemical Society, 2004, 151(12): A2082-A2087.
- [6] PROSINI P P, MANCINI R, PETRUCCI L, CONTINI V, VILLANO P. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as anode in all-solid-state, plastic, lithium-ion batteries for low-power applications[J]. Solid State Ionics, 2001, 144: 185-192.
- [7] 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 Sources, 1999, 81/82: 300-305.
- [8] 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]. Journal of Power Sources, 2003, 117: 131-136.
- [9] HU X, DENG Z, SUO J, PAN Z. A high rate, high capacity and long life ($\text{LiMn}_2\text{O}_4+\text{AC}$)/ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ hybrid battery-supercapacitor [J]. Journal of power Sources, 2009, 187: 635-639.
- [10] 刘东强, 赖琼钰, 郝艳静, 卢集政, 吉晓洋. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 溶胶-凝胶法合成及其机理研究[J]. 无机化学学报, 2004, 20: 829-834. LIU Dong-qiang, LAI Qiong-yu, HAO Yan-jing, LU Ji-zheng, JI Xiao-yang. Study on synthesis and mechanism of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ by sol-gel method[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2004, 20: 829-834.
- [11] YUAN T, CAI R, WANG K, RAN R, LIU S, SHAO Z. Combustion synthesis of high-performance $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ for secondary Li-ion battery[J]. Ceramics International, 2009, 35: 1757-1768.
- [12] WOLFENSTINE J, LEE U, ALLEN J L. Electrical conductivity and rate-capability of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as a function of heat-treatment atmosphere[J]. Journal of Power Sources, 2006, 154(1): 287-289.
- [13] ALLEN J L, JOW T R, WOLFENSTINE J. Low temperature performance of nanophase $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [J]. Journal of Power Sources, 2006, 159(2): 1340-1345.
- [14] GUERFI A, CHAREST P, KINOSHITA K, PERRIER M, ZAGHIB K. Nano electronically conductive titanium-spinel as lithium ion storage negative electrode[J]. Journal of Power Sources, 2004, 126: 163-168.
- [15] 杨建文, 钟 晖, 钟海云, 李 荐, 戴艳阳. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的合成及其影响因素[J]. 中南大学学报, 2005, 36(1): 55-59. YANG Jian-wen, ZHONG Hui, ZHONG Hai-yu, LI Jian, DAI Yan-yang. Synthesis and influential factors of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [J].

- Journal of Central South University: Natural Science, 2005, 36(1): 55–59.
- [16] 许江枫, 李建玲, 李文生, 王新东. 电极活性材料 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的制备及其主要影响因素[J]. 无机材料学报, 2007, 22: 879–884.
XU Jiang-feng, LI Jian-ling, LI Wen-sheng, WANG Xin-dong. Preparation and key influencing factors of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as electrode material[J]. Journal of Inorganic Materials, 2007, 22: 879–884.
- [17] WU L, KAN S R, LU S G, ZHANG X J, JIN W H. Effect of particle size and agglomeration of TiO_2 on synthesis and electrochemical properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [J]. Nonferrous Met Soc China, 2007, 17: s117–s121.
- [18] KAVAN L, PROCHAZKA J, SPITLER T M, KALBAC M, ZUKALOVA M, DREZEN T, GRATZEL M. Li insertion into $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (Spinel)[J]. Journal of Electrochemical Society, 2003, 150: A1000–A1007.
- [19] KAVAN L, GRATZEL M. Facile synthesis of nanocrystalline $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (Spinel) exhibiting fast li insertion[J]. Electrochemical Solid state Letter, 2002, 5: A39–A42.
- [20] YAO X L, XIE S, NIAN H Q, CHEN C H. Spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as a reversible anode material down to 0 V[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 465(1/2): 375–379.
- [21] LIU H, FENG Y, WANG K, XIE J Y. Synthesis and electrochemical properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ composite by the PVB rheological phase method[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2008, 69: 2037–2040.
- [22] 熊利芝, 何则强, 尹周澜, 陈启元. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /石墨复合材料的湿法制备与表征[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(S1): S306–S309.
XIONG Li-zhi, HE Ze-qiang, YIN Zhou-lan, CHEN Qi-yuan. Wet method preparation and characterization of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /graphite composite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(S1): S306–S309.
- [23] YIN S Y, SONG L, WANG X Y, ZHANG M F, ZHANG K L, ZHANG Y X. Synthesis of spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material by a modified rheologica phase reaction[J]. Electrochimica Acta, doi:10.1016/j.electacta.2009.04.067.

(编辑 龙怀中)