

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的溶胶-凝胶合成及其电化学性能

龙晚妹, 王先友, 王雁生, 王国宝, 杨顺毅, 王 宏, 舒洪波, 白 俐

(湘潭大学 化学学院, 环境友好化学与应用教育部重点实验室, 湘潭 411105)

摘 要: 以乳酸(LA)为配位剂, $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 和 $\text{LiAc}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 通过溶胶-凝胶法制备具有优良电化学性能的电极材料 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。采用热重分析(TG)、X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、恒流充放电以及循环伏安(CV)等方法对合成的材料进行结构表征和电化学性能测试。结果表明: 在 800 °C 烧结 18 h 制备的样品颗粒分布均匀、结晶度良好、电化学性能优良。0.5 C 倍率的首次放电比容量为 184.32 mA·h/g, 50 次循环后仍然保持在 155.62 mA·h/g。

关键词: 锂离子电池; $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; 乳酸; 溶胶-凝胶法

中图分类号: O646

文献标志码: A

Sol-gel synthesis and electrochemical performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

LONG Wan-mei, WANG Xian-you, WANG Yan-sheng, WANG Guo-bao,
YANG Shun-yi, WANG Hong, SHU Hong-bo, BAI Li

(Key Laboratory of Environmentally Friendly Chemistry and Applications, Minister of Education,
School of Chemistry, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

Abstract: The electrode material $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ with excellent electrochemical properties was synthesized by a sol-gel method using lactic acid (LA) as chelating agent, tetrabutyl titanate and lithium acetate dihydrate as raw materials. The structure and electrochemical properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ samples were determined by thermogravimetry (TG), X-ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy (SEM), charge-discharge cycling and cyclic voltammogram (CV). The results indicate that $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ synthesized at 800 °C for 18 h has fine crystallization, uniform particle distribution and good electrochemical performance. The initial discharge capacity is 184.32 mA·h/g, and the discharge capacity remains 155.62 mA·h/g after 50 charge-discharge cycles at 0.5 C rate.

Key words: lithium ion battery; $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; lactic acid; sol-gel method

锂离子电池具有比容量高、工作电压高、应用温度范围广、自放电率低、循环寿命长、无污染、安全性性能好等独特的优势, 因此得到人们的广泛关注^[1-3]。理论上具有层状、三维立体网络或隧道等开放性的结构, 能允许锂离子嵌脱且电极电位比较低的一些化合物, 可用作锂离子电池负极材料^[4]。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的结构与尖晶石 LiMn_2O_4 的很相似, 可表示为 $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$,

是一种“零应变”嵌入型电极材料, 其理论比容量为 175 mA·h/g^[5], 空间点阵群为 $Fd\bar{3}m$, 晶胞参数 a 为 0.836 nm。当锂插入时还原为深蓝色的 $\text{Li}_2[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$, 晶胞参数 a 为 0.837 nm^[6]。

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 具有充放电效率高、充放电平稳、抗过充性较好、热稳定性和电化学性能良好的特点, 适合用作锂离子电池电极材料。目前, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的合成方

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20871101); 国家科技部科技计划资助项目(2009GJD20021); 湖南省科技厅重点资助项目(2009WK2007); 湖南省自然科学基金市州联合基金重点资助项目(09JJ8001)

收稿日期: 2010-04-26; **修订日期:** 2010-06-02

通信作者: 王先友, 教授, 博士; 电话: 0731-58292060; E-mail: wxianyou@yahoo.com

法主要有固相法^[7-9]和溶胶-凝胶法^[10-18]。固相法具有合成方法简单、操作步骤少及生产效率高等优点,但由于受合成条件(固相扩散)的影响,采用此法所制备的材料往往存在成分不均匀、结构和形貌较难控制以及导电性和倍率性能较差等缺陷^[9]。虽然溶胶-凝胶法较固相法复杂,但是用溶胶-凝胶法制备的产物纯度高,颗粒粒径小而可控。配位剂对产品结构和电化学性能的影响较大。目前,关于溶胶-凝胶法制备 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 常用的配位剂有醋酸^[11]、三乙醇胺^[12]和柠檬酸^[13,18]等,且都能用于制备颗粒细小、分散均匀及电化学性能优良的样品。如 HAO 等^[12]以三乙醇胺为配位剂,用溶胶-凝胶法制备了颗粒均匀、平均粒径为 80 nm 的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品,以 23.5 mA/g 电流密度充放电,首次放电容量为 168 mAh/g。YANG 等^[18]以柠檬酸为配位剂,用溶胶-凝胶法制得的尖晶石型 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品,在 0.1 C 和 0.5 C 倍率下充放电,循环 50 次后,比容量分别为 154 和 131 mA·h/g。乳酸(2-羟基丙酸)也是一种较好的配位剂,与其他配位剂一样能与过渡金属形成稳定的配位化合物,能有效地抑制过渡金属离子的水解,从而调节溶胶-凝胶化速度,在一定程度上可以控制产物的粒径和改善产物的电化学性能^[19]。但是,目前以乳酸为配位剂制备 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的研究鲜见报道。

为此,本文作者以乳酸作为配位剂、钛酸丁酯与醋酸锂为原料,通过溶胶-凝胶法制备 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 前驱体,合成结晶度较高及粒径分布均匀的尖晶石样品 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$,并对样品的结构和电化学性能进行研究。

1 实验

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

在 25 °C 下,将钛酸丁酯溶于一定量的无水乙醇中,搅拌均匀得到钛酸丁酯乙醇溶液,再逐滴加入适量的乳酸,搅拌 30 min 后得到溶液 A。将醋酸锂溶于无水乙醇和水的混合溶液中,搅拌至醋酸锂完全溶解得到溶液 B。将溶液 B 滴加至溶液 A 中,继续搅拌直至形成白色透明凝胶,溶胶中 $n(\text{Li}):n(\text{Ti})=0.84:1$,将此凝胶陈化 4 h 后于 80 °C 干燥 12 h,得到黄色干凝胶即 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 前驱体。将此前驱体经 ND2-2L 行星式球磨机球磨 3 h 后,置于 SX-5-13 型箱式电阻炉中先在 500 °C 预烧 5 h,再分别在 700、800 和 900 °C 烧结 18 h,得到不同的焙烧样品。自然冷却至室温后样品在研钵中稍微研磨放入干燥箱中保存备用。

1.2 热重分析测试

采用 WRT-3P 型热分析仪,在空气气氛中以 10 °C/min 的加热速率对前驱体在 25~900 °C 进行热重分析,从而初步确定生成的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 温度范围。

1.3 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的结构和形貌测试

采用日本理学 D/Max-3C 型 X 射线衍射仪对合成样品进行结构分析,射线源为 Cu K α ,管电流为 20 mA,管电压为 36 kV,扫描速度为 8 (°)/min,扫描范围 2θ 为 10°~80°;采用 Hitachi X-650 型扫描电子显微镜观察样品的颗粒大小和表面形貌;采用法国 CILAS1064 型激光粒度测试仪分析样品的粒度分布。

1.4 电极制备和模拟电池组装

将原料按照质量比 $m(\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}):m(\text{乙炔黑}):m(\text{PVDF}(\text{聚偏氟乙烯}))=85:10:5$,在溶剂 NMP(N-甲基-2-吡咯烷酮)中混合成均匀浆料,搅拌均匀,超声波分散 20 min,分散混匀后继搅拌得到均匀浆料,将浆料均匀涂成极片后,于 80 °C 真空干燥 12 h。将干燥好的极片在充满氩气的手套箱(MIKROUNA 1220/750)中组装成 2025 型扣式电池。其中,以金属锂片为负极,电解液为 1 mol/L LiPF_6 的 EC/DEC 溶液(体积比为 1:1,韩国三星公司生产),聚丙烯多孔膜(Celgard2400)为隔膜。

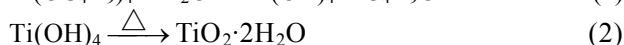
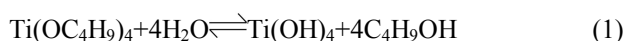
1.5 电化学性能测试

采用深圳新威公司生产的电池充放电测试系统对组装的模拟电池进行充放电测试,电压测试范围为 1.0~3.0 V(测试温度为 (25 ± 2) °C);用上海辰华公司生产的 CHI660A 电化学工作站进行循环伏安测试,扫描电压范围为 1.0~3.0V。

2 结果和讨论

2.1 热重分析

图 1 所示为前驱体干凝胶在 0~900 °C 的热重曲线。由图 1 可见,在 200 °C 前的质量损失达到 14%,主要是前驱体凝胶粉末中少量水、乙醇和乙酸的挥发,以及醋酸锂的表面吸附水或结晶水的损失所引起,主要的化学反应为(1)~(5)。



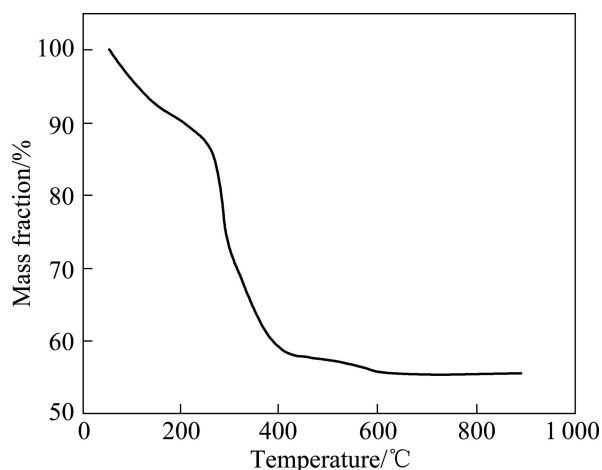
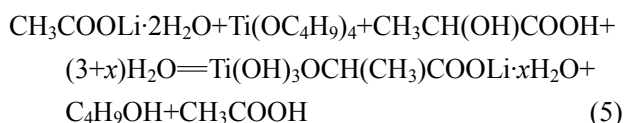
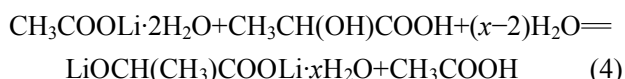
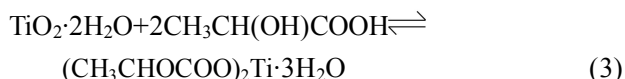
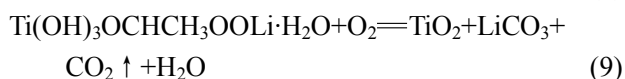
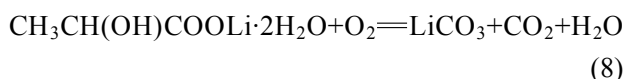
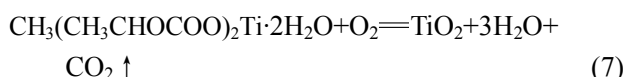
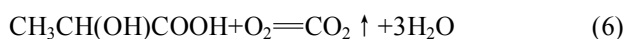


图1 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 前驱体的 TG 曲线

Fig.1 TG curve of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ precursor

在 240~400 °C 出现一个较大的质量损失峰(约 30%), 是由醋酸锂及乳酸燃烧放出 CO_2 和 H_2O 所引起, 同时, 含钛有机物在高温下反应生成 TiO_2 化合物也造成前驱体质量减少, 反应方程为



在温度为 400~625 °C 时的热质量损失主要由碳酸锂的分解产生, 并按式(10)形成 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。



当温度高于 625 °C 时, TG 曲线逐渐平稳, 说明锂钛氧化合物已经形成并开始晶化。由此可见, 以乳酸为配位剂, 用溶胶-凝胶法得到的前驱体合成 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的温度应该高于 625 °C。此外, 乳酸燃烧放出的热量可部分弥补合成 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 时所需的热量。但是, 要获得纯度高、晶形完整及电化学性能优良的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 需要更长的时间或更高的温度。

2.2 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的结构和形貌分析

图 2 所示为前驱体在不同温度下烧结 18 h 所得样品的 XRD 谱。图 2 中 700、800 和 900 °C 下样品的衍射峰与标准 JCPDS 卡片(26-1198)的衍射峰吻合, 说明所制备的样品是具有尖晶石结构的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 图 2 中衍射峰尖锐表明生成的样品晶形完整。由图 2 可知, 700 °C 时产物的衍射峰尖锐, 表明 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 已基本生成, 但是有少量金红石型 TiO_2 存在, 说明该温度下还存在未转化为尖晶石 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的金红石型 TiO_2 。800 °C 时衍射峰强度更高, 金红石型 TiO_2 完全消失, 此时的衍射峰与 JCPDS 卡片(26-1198)的衍射峰完全吻合, 说明 800 °C 下烧结 18 h 得到的是单一物相 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。在 900 °C 保温 18 h 的样品又开始出现金红石型衍射峰, 且比 700 °C 时的更尖锐, 可能是因为 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 高温下分解所致。由图 2 可以得出, 合成单一物相尖晶石 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的最佳烧结温度为 800 °C。

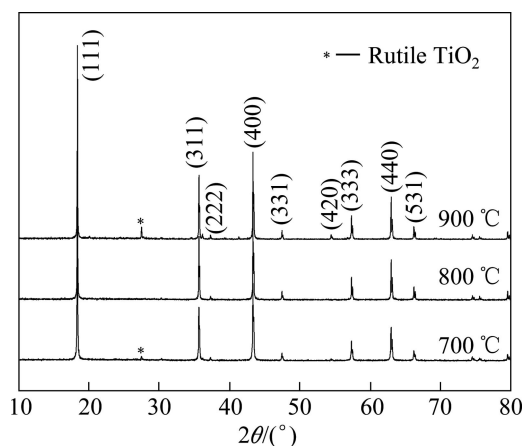


图2 不同温度下合成样品的 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of samples calcinated at different temperatures

图 3 所示为在不同温度(700、800、900 °C)下烧结 18 h 后所制备的样品的 SEM 像。由图 3 可见, 前驱体经球磨后在不同温度下烧结所得产品粒径基本为纳米级, 但存在一定的团聚现象。比较图 3(a)、(b)和(c)可知, 随着烧结温度的增加, 颗粒逐渐变大且团聚现象增加, 其中, 800 °C 烧结的样品(见图 3(b))与 700 °C 的样品(见图 3(a))相比, 虽然颗粒有所长大, 但是其分散性比 700 °C 时样品的分散性好。为了比较各样品颗粒群的粒度分布情况, 采用激光粒度分析仪测试样品的粒度分布, 其结果列于表 1。由表 1 可知, 在不同温度下烧结所得样品的一次粒子都为纳米级颗粒, 平均粒径分别为 $D_{700\text{ °C}}=8.59\text{ }\mu\text{m}$, $D_{800\text{ °C}}=5.93\text{ }\mu\text{m}$, $D_{900\text{ °C}}=13.14\text{ }\mu\text{m}$, 即随着温度的升高, 粒径呈先减小

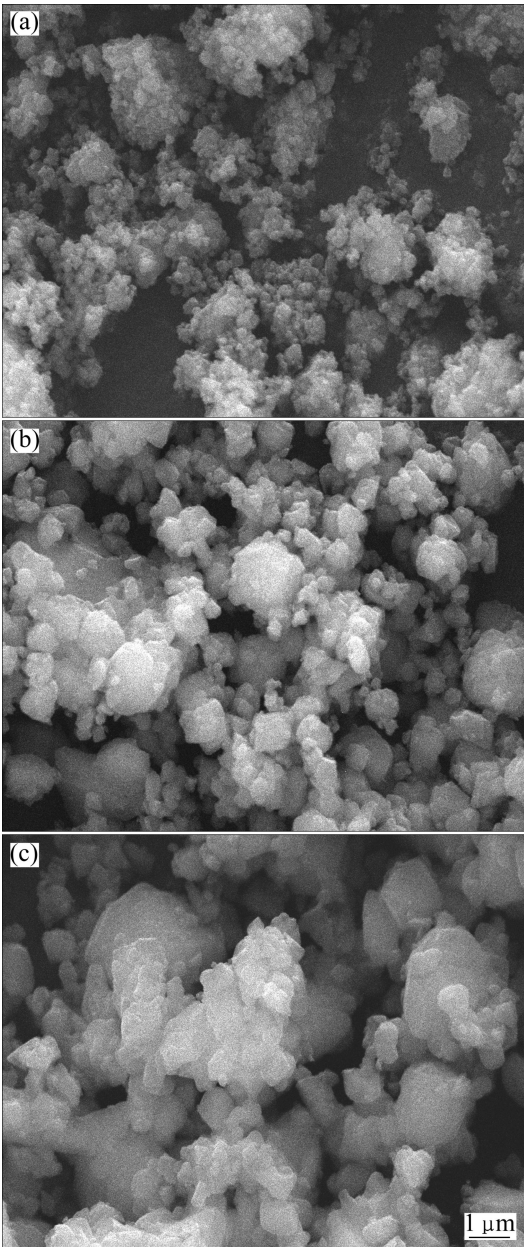


图 3 不同温度下所制备样品的 SEM 像

Fig.3 SEM images of samples prepared at different temperatures: (a) 700 °C; (b) 800 °C; (c) 900 °C

表 1 不同温度下所制备样品的粒度分布

Table 1 Distributions of granularity for samples calcined at different temperatures in air

$t/^\circ\text{C}$	$D_{10}/\mu\text{m}$	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{90}/\mu\text{m}$	$D_{\text{mean}}/\mu\text{m}$
700	0.34	3.52	25.84	8.59
800	0.25	1.55	19.31	5.93
900	0.53	5.21	35.52	13.14

D_{10} : Diameter at 10%; D_{50} : Diameter at 50%; D_{90} : Diameter at 90%; D_{mean} : Mean diameter.

后增大的趋势。总体来看, 在 800 °C 下烧结合成的样品颗粒较小、团聚较少, 这使电极反应界面增大, 有利于 Li^+ 的迁移, 从而有利于提高材料的实际容量和减少电极极化。

2.3 电化学性能测试

2.3.1 充放电性能测试

图 4 所示为在 500 °C 预烧 5 h 后再经 800 °C 烧结 18 h 所得样品的前 3 次充放电曲线(充放电倍率为 0.2 C)。由图 4 可见, 在 800 °C 烧结合成样品在 1.5 V 左右存在非常平坦的充放电平台, 平台放电容量大于总放电容量的 85%, 首次放电比容量为 186.87 mA·h/g, 第 2 次与第 3 次比容量都为 175.11 mA·h/g, 超过了理论容量(175 mA·h/g)。原因可能有: 溶剂的不可逆还原分解、较小的样品颗粒粒径缩减了 Li^+ 嵌入-脱出的扩散距离等^[5, 8, 20-22]。经过 2 次循环后有大约 13% 的不可逆容量, 这可能是因为是在电极表面形成的 SEI 膜和电解液发生了部分分解, 如痕量水的还原, 对于具有高比表面积以及新制备的电极来说, 在第 1 个循环过程中, 这种趋势更加明显^[22]。

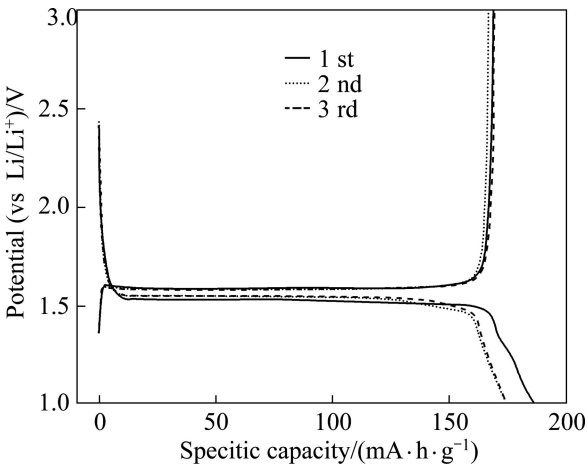


图 4 800 °C 下合成的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品在 0.2 C 倍率时前 3 次充放电曲线

Fig.4 Initial three charge-discharge curves of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ prepared at 800 °C and discharge rate of 0.2 C

2.3.2 倍率性能测试

图 5 所示为在不同温度下制备的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 在 0.2 C 倍率的充放电循环曲线。由图 5 可看出, 除了首次容量衰减比较明显外, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品表现出非常高的容量保持率。700、800 和 900 °C 首次放电比容量分别为 187.25、186.87 和 172.76 mA·h/g; 第 2 次放电容量分别为 159.88、175.11 和 133.34 mA·h/g; 首次衰减率

分别为 14.61%、6.29% 和 22.81%。经过 30 次循环后分别保持在 142.23、160.66 和 111.45 mA·h/g。显然, 在 800 °C 下烧结制备的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的循环性能较好, 比容量保持率最高。

图 6 所示为 800 °C 制备的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品在不同倍率下的循环曲线。由图 6 可看出, 在 0.5 C 倍率下, 样品的首次放电比容量为 184.32 mA·h/g, 循环 50 次后为 155.62 mA·h/g, 除了前 3 次衰减较大外, 其后表现出良好的容量保持率; 当倍率增大到 1.0 C 时, 其放电比容量降至 137.76 mA·h/g, 循环 50 次后保持在 133.12 mA·h/g; 当倍率继续增大至 2.0 C 时, 放电容量降至 125.08 mA·h/g, 50 次后仍有 112.43 mA·h/g。

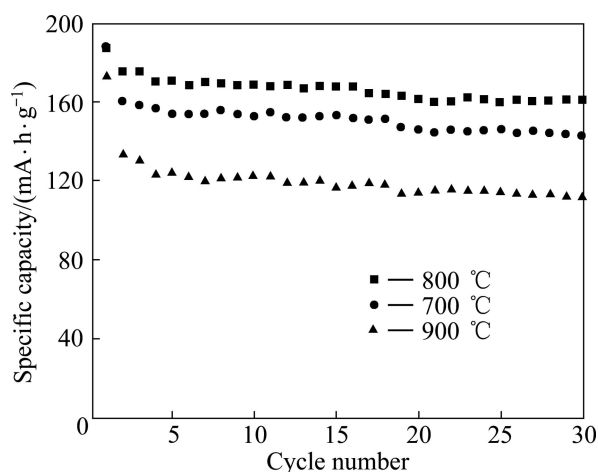


图 5 在不同温度下制备的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 在 0.2 C 倍率时的循环曲线

Fig.5 Cycling performance curves of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ prepared at different temperatures and discharge rate of 0.2 C

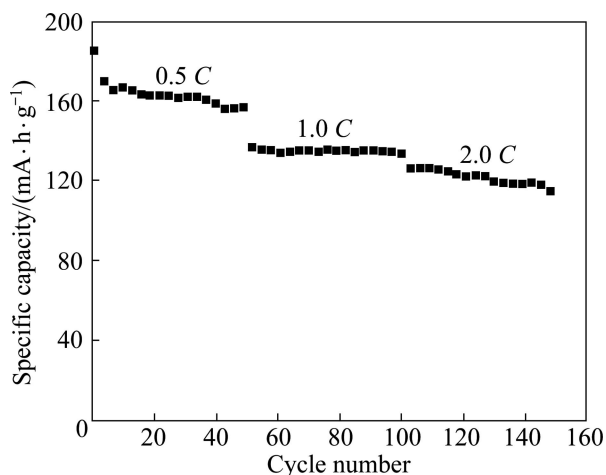


图 6 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 在不同倍率下的循环特性

Fig.6 Cycling performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ at different current rates

由此可见, 以乳酸为配位剂, 采用溶胶-凝胶法制备的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品与以醋酸^[11]、三乙醇胺^[12]及柠檬酸^[13,18]等为配位剂用溶胶-凝胶合成的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品一样, 具有很好的循环稳定性和良好倍率性能。

2.3.3 循环伏安测试

图 7 所示为 $\text{Li}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电池在 0.2 C 倍率下循环 3 次静置 12 h 后的循环伏安曲线。电压范围为 1.0~3.0 V, 扫描速度为 0.5 mV/s。从图 7 可以看出, 在 1.42 和 1.80 V 附近有一对很明显的氧化-还原峰, 即 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 中的 $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ 的氧化还原反应, 氧化还原电位差 $\Delta V=0.38$ V, 表明其是一个准可逆电极反应。其中, 1.42 V 的氧化峰对应放电过程, 即锂离子的嵌入过程; 1.80 V 的还原峰对应充电过程, 即锂离子的脱出过程。锂离子在 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品中脱嵌过程可表示为

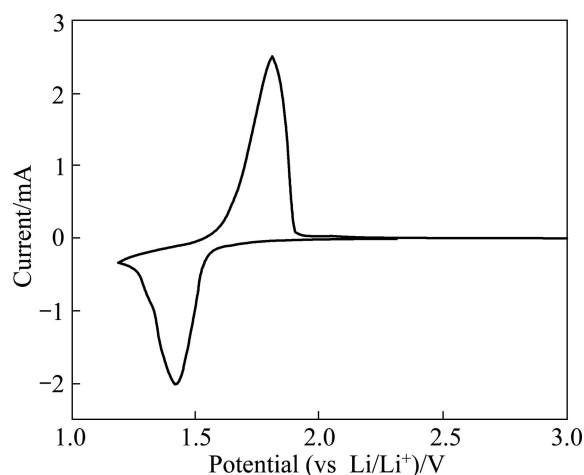
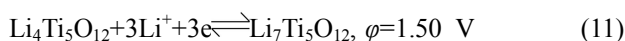


图 7 $\text{Li}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 在扫描速度为 0.5 mV/s 时的循环伏安曲线

Fig.7 Cyclic voltammogram of $\text{Li}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ at scanning rate of 0.5 mV/s

3 结论

1) 以乳酸为配位剂, 用溶胶-凝胶法合成了粒径分布均匀, 具有尖晶石结构 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品。且在 500 °C 保温 5 h 再在 800 °C 烧结 18 h 得到的样品性能最好, 其粒子分布均匀、放电比容量高及容量保持率高。

2) 在 0.2 C 下充放电测试, 样品首次放电容量为 186.87 mA·h/g, 循环 30 次后保持在 160.66 mA·h/g。在 0.5、1.0 及 2.0 C 倍率下循环 50 次后比容量保持率较高, 0.5 C 的首次容量为 184.32 mA·h/g, 循环 50 次

后为 $155.62 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$; 当倍率增大到 1.0 C 时, 首次容量为 $137.76 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 循环 50 次后保持在 $133.12 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$; 当倍率继续增大至 2.0 C 时, 放电容量为 $125.08 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 50 次后仍有 $112.43 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。

3) 由 $\text{Li}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电池在电压范围为 $1.0\sim 3.0 \text{ V}$ 扫描速度为 0.5 mV/s 下测试的循环伏安曲线可知: 在 1.50 V 附近有一对很明显的氧化-还原峰, 其氧化-还原电位差 $\Delta V=0.38 \text{ V}$, 表明其是一个准可逆电极反应。

4) 以乳酸为配位剂用溶胶-凝胶法制备的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品的形貌好、充放电效率高和循环性能好, 是一种优良的锂离子电池负极材料。

REFERENCES

- [1] 林燕, 高明霞, 李玉凤, 潘洪革, 李寿权. 铁源对溶胶-凝胶法制备 LiFePO_4/C 的结构和电化学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(3): 546-550.
LIN Yan, GAO Ming-xia, LI Yu-feng, PAN Hong-ge, LI Shou-quan. Effects of iron sources on structure and electrochemical properties of LiFePO_4/C prepared by sol-gel method[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(3): 546-550.
- [2] 王志兴, 李向群, 常晓燕, 郭华军, 彭文杰, 李新海, 陈启元. 锂离子电池橄榄石结构正极材料 LiMnPO_4 的合成与性能[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(4): 660-665.
WANG Zhi-xing, LI Xiang-qun, CHANG Xiao-yan, GUO Hua-jun, PENG Wen-jie, LI Xin-hai, CHEN Qi-yuan. Synthesis and characterization of olivine type positive material LiMnPO_4 for lithium ion batteries[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(4): 660-665.
- [3] 卓海涛, 王先友, 唐安平, 刘志明. $\text{NaV}_{1-x}\text{Cr}_x\text{PO}_4\text{F}$ 的合成及电化学性能[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(7): 1276-1280.
ZHUO Hai-tao, WANG Xian-you, TANG An-ping, LIU Zhi-ming. Synthesis and electrochemical performance of $\text{NaV}_{1-x}\text{Cr}_x\text{PO}_4\text{F}$ [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(7): 1276-1280.
- [4] 唐致远, 武鹏, 杨景雁, 徐强. 电极材料 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的研究进展[J]. 电池, 2007, 37(1): 73-75.
TANG Zhi-yuan, WU Peng, YANG Jing-yan, XU Qiang. Research progress in electrode material $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [J]. Battery Bimonthly, 2007, 37(1): 73-75.
- [5] LADISLAV K, MICHAEL G. Facile synthesis of nanocrystalline $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (spinel) exhibiting fast Li insertion[J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2002, 5(2): 39-42.
- [6] 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]. J Electrochem Soc, 1995, 142(5): 1431-1435.
- [7] 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: 自然科学版, 2005, 36(1): 55-59.
YANG Jian-wen, ZHONG Hui, ZHONG Hai-yun, LI Jian, DAI Yan-yan. Synthesis and influential factors of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2005, 36(1): 55-59.
- [8] PAOLO P P, MANCINI R, PETRUCCI L. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as anode in all-solid-state, plastic, lithium-ion batteries for low-power applications[J]. Solid State Ionics, 2001, 144: 185-192.
- [9] 李运姣, 邱文顺, 习小明, 陈盼盼. TiCl_4 水溶液强水解合成 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的研究[J]. 矿冶工程, 2009, 29(3): 78-81.
LI Yun-jiao, QIU Wen-shun, XI Xiao-ming, CHEN Pan-pan. Study on synthesis of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ by forced hydrolysis of TiCl_4 [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2009, 29(3): 78-81.
- [10] VENKATESWARLU M, CHEN C H, DO J S, LIN C W, CHOU T C, HWANG B J. Electrochemical properties of nano-sized $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ powders synthesized by a sol-gel process and characterized by X-ray absorption spectroscopy[J]. Journal of Power Sources, 2005, 146(1/2): 204-208.
- [11] HAO Yan-jing, LAI Qiong-yu, LU Ji-zheng, WANG Hong-li, CHEN Yuan-duan, JI Xiao-yan. Synthesis and characterization of spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material by oxalic acid-assisted sol-gel method[J]. Journal of Power Sources, 2006, 158(2): 1358-1364.
- [12] HAO Yan-jing, LAI Qiong-yu, XU Zhi-hui, LI Xue-qiu, JI Xiao-yan. 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.
- [13] YAN Guo-feng, FANG Hai-sheng, ZHAO Hui-juan, LI Guang-she, YANG Yong, LI Li-ping. Ball milling-assisted sol-gel route to $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and its electrochemical properties[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 470(1/2): 544-547.
- [14] 王斌, 瞿美臻, 林浩强, 于作龙. 煅烧温度对 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的电化学性能的影响[J]. 合成化学, 2006, 14(6): 631-633.
WANG Bin, QU Mei-zhen, LIN Hao-qiang, YU Zuo-long. Effect of calcination temperature on electrochemical performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [J]. Chinese Journal of Synthetic Chemistry, 2006, 14(6): 631-633.
- [15] RHOA Y H, KANAMURA K. Li^+ ion diffusion in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ thin film electrode prepared by PVP sol-gel method[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2004, 177(6): 2094-2100.
- [16] 王凤武, 朱传高, 方文彦, 褚道葆. 溶胶-凝胶法合成锂离子电池负极材料及其性能[J]. 吉林大学学报: 工学版, 2007, 37(6): 1332-1335.
WANG Feng-wu, ZHU Chuan-gao, FANG Wen-yan, CHU

- Dao-bao. Preparation of negative electrode material for lithium-ion battery by sol-gel and characteristic of its capability[J]. Journal of Jilin University: Engineering and Technology Edition, 2007, 37(6): 1332–1335.
- [17] JIANG C H, ICHIHARA M, HONMA I, ZHOU H S. Effect of particle dispersion on high rate performance of nano-sized $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode[J]. Electrochimica Acta, 2007, 52(23): 6470–6475.
- [18] YANG Jian-wen, ZHONG Hui, ZHONG Hai-yun, DAI Yan-yang, LI Jian, ZHAO Xuan. Synthesis and electrochemical properties of nanocrystalline $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4]$ by complex sol-gel method[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2004, 14(5): 1012–1016.
- [19] 邱文顺, 李运姣, 习小明, 陈盼盼. 软化学法合成锂离子电池负极材料 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的研究进展[J]. 材料导报, 2009, 23(6): 32–35.
- QIU Wen-shun, LI Yun-jiao, XI Xiao-ming, CHEN Pan-pan. Research progress in soft-chemical synthesis of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as anode material for lithium ion batteries[J]. Materials Review, 2009, 23(6): 32–35.
- [20] TANG Yu-feng, YANG Li, FANG Shao-hua, QIU Zheng. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ hollow microspheres assembled by nanosheets as an anode material for high-rate lithium ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2009, 54(26): 6244–6249.
- [21] KIM D H, AHN Y S, KIM K. Polyol-mediated synthesis of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanoparticle and its electrochemical properties[J]. Electrochemistry Communications, 2005, 7(12): 1340–1344.
- [22] TANG Yu-feng, YANG Li, QIU Zheng, HUANG Jian-shu. Preparation and electrochemical lithium storage of flower-like spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ consisting of nanosheets[J]. Electrochemistry Communications, 2008, 10(10): 1513–1516.

(编辑 陈卫萍)