文章编号：1004-0609(2012)04-1235-07

二步煅烧法合成 $Li_4Ti_5O_{12}$ 材料的性能

宋海申[1]，李 涛[1]，高宏权[1,2]，张治安[1]，赖延清[1]，李 劼[1]，刘业翔[1]

(1. 中南大学 冶金科学与工程学院，长沙 410083；
2. 中国铝业股份有限公司郑州研究院，郑州 450041)

摘 要：采用超声活化对原材料 Li_2CO_3 和 TiO_2 进行预处理，并采用二步煅烧方法制备 $Li_4Ti_5O_{12}$ 材料。利用 X 射线衍射仪、扫描电镜和电池充放电测试仪研究二步煅烧条件对材料结构、形貌及电化学性能的影响，并得到二步煅烧的最佳工艺。结果表明：采用 600 ℃预烧温度制备的材料具有较高的纯度和结晶度；800 ℃高温煅烧温度下制备的 $Li_4Ti_5O_{12}$ 材料具有均一分散的颗粒结构；超声活化制备 $Li_4Ti_5O_{12}$ 的最佳煅烧工艺是 600 ℃预烧 8 h 后 800 ℃高温煅烧 10 h，制备的材料在 0.1*C* 倍率下首次放电容量达 170.6 mA·h/g，0.2*C* 倍率下 20 次循环后的放电比容量由 152 mA·h/g 降至 150 mA·h/g，容量保持率为 98.7%。

关键词：$Li_4Ti_5O_{12}$；超声活化；二步煅烧；锂离子电池
中图分类号：TM912 **文献标志码**：A

Properties of $Li_4Ti_5O_{12}$ synthesized by two-step calcination

SONG Hai-shen[1], LI Tao[1], GAO Hong-quan[1,2], ZHANG Zhi-an[1], LAI Yan-qing[1], LI Jie[1], LIU Ye-xiang[1]

(1. School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;
2. Zhengzhou Research Institute of CHALCO, Zhengzhou 450041, China)

Abstract: Li_2CO_3 and TiO_2 raw materials were pretreated by ultrasonic, then $Li_4Ti_5O_{12}$ materials was prepared by two step calcination process. The effects of the synthesizing conditions on the crystalline structure, morphology and electrochemical properties were studied by XRD, SEM and cell charge/discharge performance test, and the best process was obtained. The results shows that the material synthesized at low calcined temperature of 600 ℃ shows a high crystallization and purity, the material synthesized at high calcined temperature of 800 ℃ shows a well-distributed structure. The best process for the preparation of $Li_4Ti_5O_{12}$ is low calcined temperature of 600 ℃ for 8h sequentially high calcined temperature of 800 ℃ for 10 h, and the first discharge specific capacitance of the material at 0.1*C* is 170.6 mA·h/g, and after 20 cycles at 0.2*C*, the specific capacitance decreases from 152 mA·h/g to 150 mA·h/g with a retention rate of 98.7%.

Key words: $Li_4Ti_5O_{12}$; ultrasonic mixing; two step calcination; Li-ion battery

随着手提电脑、移动电话等便携式电子产品的快速发展，小型锂离子电池由于其比能量大、比功率高、自放电小、循环特性好以及可快速充放电且工作温度范围宽等优点，已得到越来越广泛的应用[1−4]。目前，在锂离子电池负极材料中应用比较多的是碳材料，由于其嵌锂电位低，电池在使用过程中存在电解液副反应、析出活性金属锂枝晶等安全隐患，而尖晶石结构 $Li_4Ti_5O_{12}$ 具有嵌锂电位高、零应变，不与电解液反应等特点，其综合性能特别是安全性能和循环寿命明显优于碳素材料的[5]，被认为是理想的下一代锂离子电

基金项目：“十一五”国家科技支撑计划资助项目(2007BAE12B01)
收稿日期：2010-05-22；修订日期：2011-09-22
通信作者：张治安，副教授，博士；电话：0731-88830649；E-mail: zza75@163.com

池负极材料，得到越来越广泛的研究[6−9]。

$Li_4Ti_5O_{12}$ 主要是采用固体 TiO_2 与固体 Li_2CO_3 或 $LiOH·H_2O$ 按一定比例混合，采用高温固相合成法制备[10−11]，但是该方法存在需要较高的煅烧温度和较长的煅烧时间，且材料生长不易控制，容易造成颗粒团聚和晶粒尺寸长大等缺点，影响材料的电化学倍率性能。在高温固相合成工艺中，原材料预处理与充分混合非常主要，超声混合可以提高材料的活性，在一定程度上有效抑制颗粒的团聚，能够很好地在液相中分散固体颗粒，使得混合固体颗粒之间充分混合接触。LEE 等[12]将纳米 TiO_2 与 LiOH 经过超声作用后，在 500 ℃下合成了平均粒径 30~40 nm 的 $Li_4Ti_5O_{12}$。煅烧制度也是影响材料性能的一个重要因素，温度过低或煅烧时间短，则反应不能发生或反应不能完全；温度过高或时间过长，则生成的产物颗粒容易粗大，而且过高的温度还可能使产物分解。李劼等[13]详细对比低温预烧一定时间后再高温煅烧、高温保温较长时间、先高温煅烧再在低温下保温等几种不同的煅烧工艺制备的 $Li_4Ti_5O_{12}$ 材料的性能，其中采用低温预烧然后高温煅烧方法制备的材料具有纯度高、电化学比容量大、循环性能好以及倍率性能优异等系列优点，并对高温合成 $Li_4Ti_5O_{12}$ 的反应机理进行分析。

本文作者使用经过超声预处理的原材料，对低温预烧、高温煅烧二步煅烧工艺过程进行了研究，通过控制二步反应的条件，促进各步反应充分进行，并对超声活化二步煅烧工艺进行了系统优化，对材料物理性能和电化学性能进行了分析，以期探索制备晶粒尺寸小、颗粒分布均匀、结晶度高的 $Li_4Ti_5O_{12}$ 材料的最优方法，改善材料电化学性能。

1 实验

1.1 材料预处理

按锂过一定量准确称取原料 Li_2CO_3 与 TiO_2，加入无水乙醇在行星式球磨机的陶瓷罐中混合球磨 2 h[14]，然后在超声波清洗器中超声处理 40 min，取出后在 120 ℃下干燥约 12 h，用研钵磨成粉末，待用。

1.2 材料制备

将烘干的粉末原料装入干净的刚玉坩埚中，放入马弗炉的恒温区内，先在低温下进行预烧，然后升温煅烧并保温一段时间，即采用 2 步煅烧的方法制备 $Li_4Ti_5O_{12}$。通过控制不同的预烧温度、高温煅烧温度和煅烧时间，分别制备不同的 $Li_4Ti_5O_{12}$ 样品。

1.3 材料分析与表征

使用日本 Rigaku 公司生产的 Minflex 型 X 射线衍射仪(Cu K_α，40 kV，100 mA，10°~85°)进行材料晶体结构分析；用扫描电镜(日本 JEOL 公司生产，JSM−6360LV 型)进行材料微观形貌观测；用 Microplus 激光衍射粒度仪(英国 MALVERN 仪器有限公司生产)对 $Li_4Ti_5O_{12}$ 材料进行粒径测试。

1.4 电化学性能测试

将材料制作成 CR2025 型扣式电池进行充放电测试，采用涂膜法制备电极。以 N−甲基−2−吡咯烷酮为溶剂，按质量比 8:1:1 分别称取活性物质、乙炔黑和 PVDF，混合均匀后涂在铜箔上，放入真空干燥箱中 120 ℃干燥 24 h 得到极片，在充满氩气的手套箱中，以金属锂片为负极、以 1 mol/L $LiPF_6$/EC、DMC、EMC(质量比 1:1:1)为电解液，Celgard2400 多孔聚乙烯膜为隔膜，组装成扣式电池。用 Land 电池测试仪进行电化学充放电测试，充放电电压范围为 0.8~2.5 V。

用 Potentiostat/Galvanostat Model 2273 (PerkinElmer Instrument, USA)电化学工作站进行循环伏安测试，电位扫描区间为 0.8~2.5 V，以金属锂片为对电极和参比电极。

2 结果与讨论

2.1 原料反应过程的质量损失特征

图 1 所示为混合均匀的 Li_2CO_3 与 TiO_2 粉体的差示扫描量热分析(DSC)与热重分析(TG)曲线。由图 1 可看出，在 TG 曲线上主要有 4 个质量损失区间，在第一个质量损失区间为室温至 250 ℃，质量损失率约为 2%，在 DSC 曲线上 80 ℃处有一个吸热峰，该区间对应于原料中水分和有机溶剂的挥发。第二个质量损失区间为 250~450 ℃，质量损失率约为 5%，在该区间的 DSC 曲线上有一个放热峰，对应的放热峰温度为 342.32 ℃，对应于 Li_2CO_3 的熔融和分解。第三个质量损失区间为 450~605 ℃，为主要质量损失区间，质量损失率约为 12.44%，在该区间 584.32 ℃有一个大的吸热峰，可能为 Li_2CO_3 与 TiO_2 的一个反应阶段。最后一个质量损失区间在 605 ℃之后，质量损失率仅为 0.73%，几乎没有质量损失，在该区间有一个小的吸热峰，为 760.91 ℃，可能对应为反应的晶型转变过程。从 DSC—TG 曲线上可初步推测出，Li_2CO_3 与 TiO_2 发

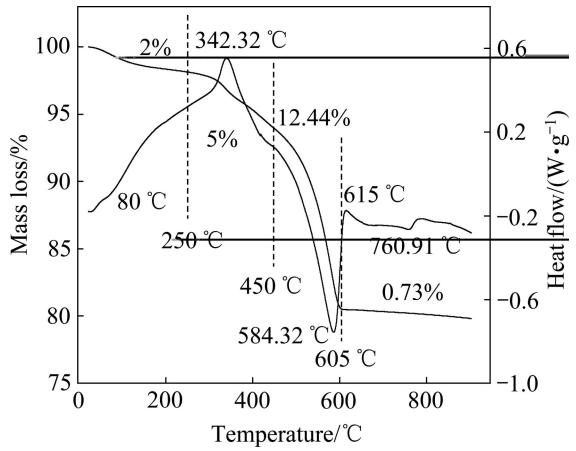

图 1　原料的 DSC—TG 分析曲线

Fig. 1　DSC—TG curves of mixed raw materials

生反应的温度点可能有两个，一个是 584.32 ℃，另一个是 760.91 ℃。基于此差热–热重分析，本文作者采用先低温预烧、再高温煅烧的反应制度。

2.2　低温预烧温度对 $Li_4Ti_5O_{12}$ 材料结构及电化学性能的影响

为了研究不同预烧温度对材料结构与电化学性能的影响，分别采用 400、500、600 和 700 ℃进行低温预烧 8 h，然后再高温 800 ℃煅烧 15 h 制备 $Li_4Ti_5O_{12}$ 材料，所获材料的晶体结构谱图如图 2 所示。

XRD 结果表明，在 400 ℃低温预烧的材料晶体结构明显含有锐钛矿 TiO_2、部分金红石 TiO_2 以及 Li_2TiO_3 的杂相。500 ℃低温预烧后的材料结构成分中的锐钛矿中的 TiO_2 杂相消失，金红石 TiO_2 的杂相峰减小，

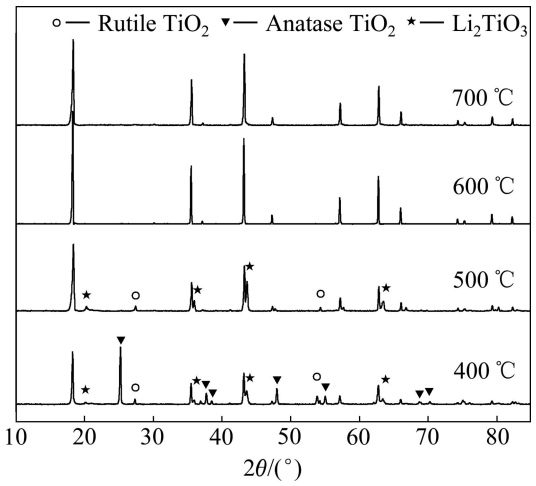

图 2　不同温度预烧合成 $Li_4Ti_5O_{12}$ 的 XRD 谱

Fig. 2　XRD patterns of $Li_4Ti_5O_{12}$ synthesized at different low calcined temperatures

仍然含有 Li_2TiO_3 的杂相峰，但是主相 $Li_4Ti_5O_{12}$ 的衍射峰增强。随着预烧温度的继续提高，杂相峰消失。由 DSC 分析可知，584.32 ℃是原料反应的温度值，此时，材料的活性较高，因此，当预烧温度达到 600 和 700 ℃并保持一段时间后，可促进原材料充分反应，经过高温煅烧后形成稳定的单一尖晶石结构的纯相 $Li_4Ti_5O_{12}$，同时避免了高温反应时锂源挥发[11, 15−17]。从图 2 可以看出，预烧 700 ℃时形成的产物晶体结构比 600 ℃的晶体结构的衍射峰强度有所降低，峰形有所宽化，这说明材料结晶度降低，而材料的纯度和结晶度将直接影响材料的电化学性能。

图 3 所示为不同预烧温度下制备的 $Li_4Ti_5O_{12}$ 样品的 0.1*C* 首次充放电曲线。由图 3 可知，预烧温度为 600 和 700 ℃时，所得样品的放电比容量分别为 163.2 和 156.5 mA·h/g，明显高于 400 和 500 ℃时所得的样品的比容量(122.4 和 144.5 mA·h/g)，600 ℃时所得样品的库伦效率高达 94.4%。所以，在 600 ℃进行低温预烧后，再进行高温煅烧，将会获得结构和性能比较优良的 $Li_4Ti_5O_{12}$ 材料。

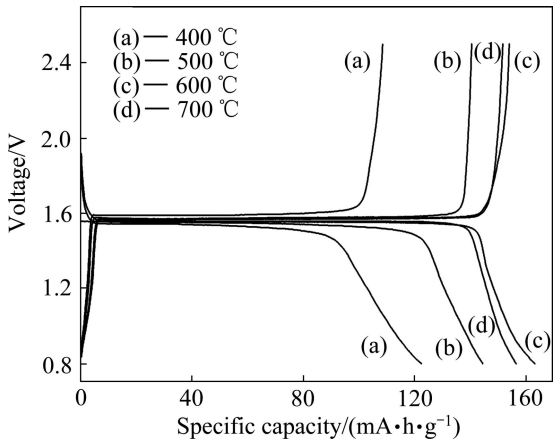

图 3　不同预烧温度下 $Li_4Ti_5O_{12}$ 的 0.1*C* 首次充放电曲线图

Fig. 3　Initial charge-discharge curves of $Li_4Ti_5O_{12}$ synthesized at different low calcined temperatures and 0.1*C* rate

2.3　煅烧温度对 $Li_4Ti_5O_{12}$ 材料的结构、形貌及电化学性能的影响

煅烧的反应温度是固相反应发生的重要影响因素之一。温度过低，则反应不能发生或反应不能完全；温度过高，生成的产物颗粒容易粗大，而且过高的温度还可能使产物分解。图 4 所示为按照 600 ℃低温预烧 8 h 后，再分别升至不同高温锻烧 15 h 后制备 $Li_4Ti_5O_{12}$ 样品的 XRD 谱。从图 4 中可知，当煅烧温度为 700 ℃时，主要物相为 $Li_4Ti_5O_{12}$(PDF#49—0207)

的特征峰，但是还存在较明显的 Li_2TiO_3 特征峰，此外还有微量的金红石 TiO_2 存在，材料间的反应尚不完全。750 ℃时，已完全生成 $Li_4Ti_5O_{12}$ 相，没有杂相存在，但其衍射峰强度较低，峰形较宽，这说明在较低的温度下，产物的结晶度较低。随着温度的逐渐升高，800 和 900 ℃时，物相为单一纯尖晶石 $Li_4Ti_5O_{12}$ 相，$Li_4Ti_5O_{12}$ 的特征衍射峰的强度逐渐增强，各衍射峰的峰形变得越来越尖锐，说明随着温度的升高，$Li_4Ti_5O_{12}$ 在界面上或界面邻近的晶格内不断地发生局部规整或取向规整反应，其结晶度越来越高，晶体生长也逐渐趋于完整。另外，900 ℃时的基底峰较高，这说明可能含有一些未检测到的杂相存在。

表 1 所列为不同煅烧温度下 $Li_4Ti_5O_{12}$ 材料的晶体学参数。由表 1 可知，700 ℃时合成材料的主相为 $Li_4Ti_5O_{12}$，含有 Li_2TiO_3 以及少量金红石 TiO_2 杂相。

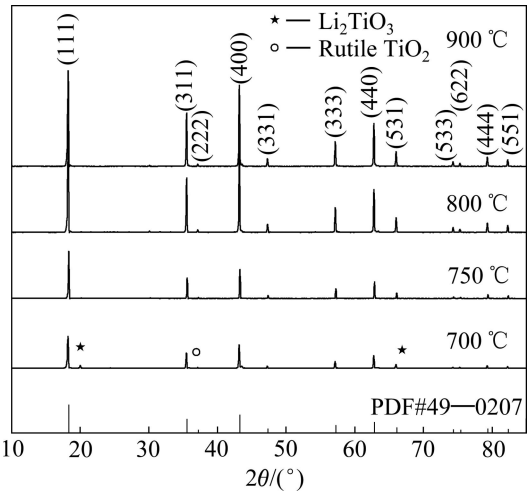

图 4 不同煅烧温度下 $Li_4Ti_5O_{12}$ 的 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of $Li_4Ti_5O_{12}$ synthesized at different high calcined temperatures

表 1 不同煅烧温度下 $Li_4Ti_5O_{12}$ 材料的晶体学参数

Table 1 Crystal parameters of $Li_4Ti_5O_{12}$ synthesized at different high calcined temperatures

Temperature/℃	*a*/nm	Volume of crystal cell/nm^3	FWHM of (111)/(°)	Major impurity
700	0.837 2	0.586 72	0.157	Li_2TiO_3, TiO_2
750	0.836 8	0.585 94	0.146	No
800	0.836 1	0.584 44	0.118	No
900	0.836 9	0.586 12	0.154	No
PDF#49—0207	0.835 9	0.584 07		

随着温度的升高，$Li_4Ti_5O_{12}$ 晶格常数 *a* 开始减小，相应立方结构的晶胞体积呈收缩趋势，晶体结构参数逐渐接近标准值。当温度在 800 ℃时，晶胞参数最小为 0.836 1 nm，与文献[18]的值较接近。随着温度升高到 900 ℃时，晶格常数 *a* 开始增大，说明晶格发生畸变，晶胞体积变大，晶粒长大，这将会增加离子的扩散距离，同时比表面积减小，减少了与电解液的接触，会引起电化学性能变差，比容量降低。通过(111)晶面的半峰宽(FWHM)可以看到，800 ℃时的半峰宽最小为 0.118，进一步说明该温度下的煅烧材料晶型结构完整，结晶度最高。

图 5 所示为 700、800 和 900 ℃高温煅烧温度下 $Li_4Ti_5O_{12}$ 样品的 SEM 像。由图 5 可知，在煅烧温度为 700 ℃时，由于温度较低，煅烧的颗粒粒径较小，许多颗粒粘结在一起，界面较模糊。煅烧温度为 800 ℃时，制备的 $Li_4Ti_5O_{12}$ 样品表面光滑，呈砾石状，煅烧样品的颗粒分散均一，粒径分布均匀，颗粒粒径大多在 1~2 μm。当温度升高到 900 ℃时，所制备的颗粒团聚在一起，较高的温度造成颗粒迅速长大，呈现颗粒大小不均一的形貌。较粗大的颗粒导致比表面积减小，不仅不利于电解液的浸润和接触，而且增加了 Li^+ 的脱嵌距离，从而可能会影响材料的电化学性能。

图 6 所示为不同煅烧温度下所得 $Li_4Ti_5O_{12}$ 样品的 0.1*C* 倍率首次放电曲线图，随着煅烧温度的升高，样品的首次放电比容量先增加后减小。煅烧温度为 800 ℃时，样品的放电比容量最高达到 168.2 mA·h/g，这是因为 $Li_4Ti_5O_{12}$ 具有较好的晶体结构、颗粒形貌均匀、规则。但是，当温度升高到 900 ℃时，电化学放电比容量明显降低，其电化学性能变差，这与前面的推测一致，当温度过高时，制备的样品晶体颗粒团聚，不利于电解液渗透和充分浸润，同时升高温度后晶胞参数增大，导致晶粒粒径变大，增加了锂离子扩散距离，使得电极反应的困难度增加。

2.4 高温煅烧保温时间对 $Li_4Ti_5O_{12}$ 材料电化学性能的影响

图 7 所示为在 600 ℃预烧、800 ℃分别煅烧 5、10、15 和 20 h 后合成的 $Li_4Ti_5O_{12}$ 样品 0.1*C* 首次放电曲线。从图 7 可以看出，随着高温煅烧时间的增加，各样品在 0.1*C* 放电倍率下，比容量呈先上升后下降的趋势。保温 5 和 20 h 时，样品的首次放电比容量分别为 154.1 和 161.4 mA·h/g，当保温 10 和 15 h 时，样品首次放电比容量分别增加到 170.6 和 166.2 mA·h/g，表现出较好

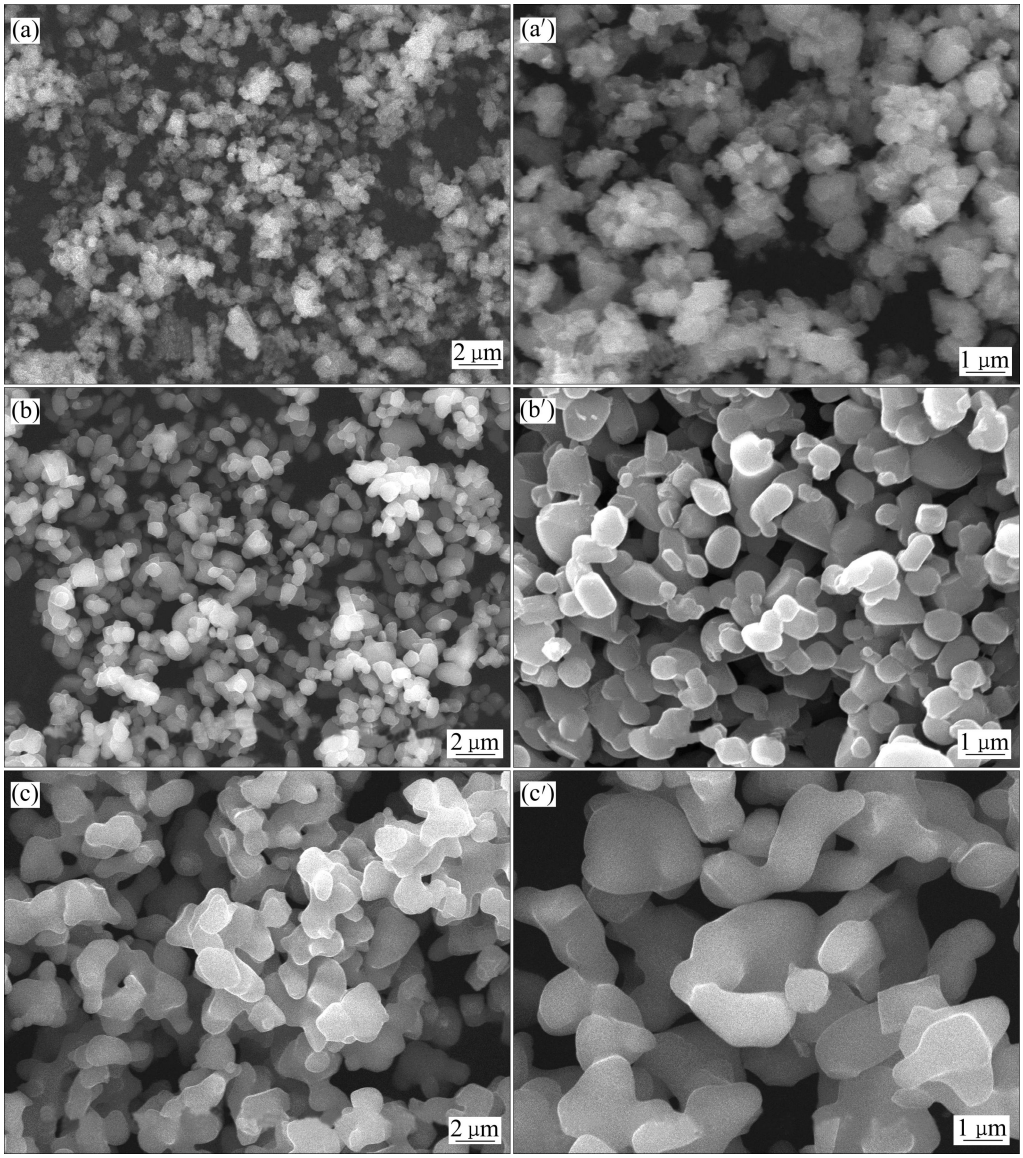

图 5　不同煅烧温度下 $Li_4Ti_5O_{12}$ 样品的 SEM 像

Fig. 5　SEM images of $Li_4T_{i5}O_{12}$ synthesized at different calcined temperatures: (a), (a′) 700 ℃; (b), (b′) 800 ℃; (c), (c′) 900 ℃

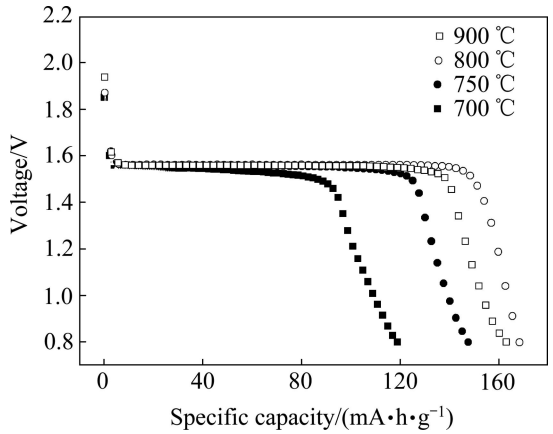

图 6　不同高温煅烧温度下 $Li_4Ti_5O_{12}$ 的首次放电曲线图

Fig. 6　Initial discharge curves of $Li_4Ti_5O_{12}$ synthesized at different high calcining temperatures and 0.1*C* rate

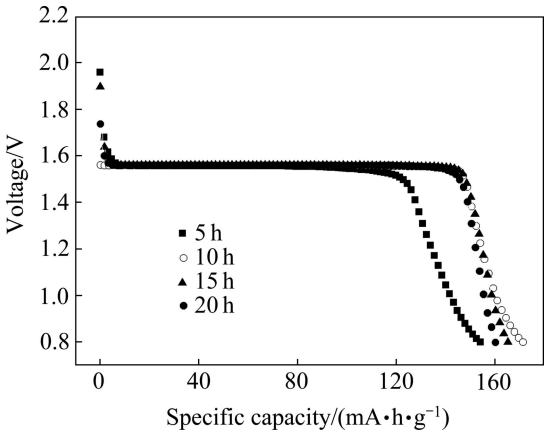

图 7　不同高温煅烧时间合成 $Li_4Ti_5O_{12}$ 的首次放电曲线

Fig.7　Initial discharge curves of $Li_4Ti_5O_{12}$ synthesized for different calcining times at 0.1*C* rate

的首次放电比容量。这可能是因为随着煅烧时间不断增加，材料结晶度不断提高，有效改善了电化学性能，而过长的煅烧时间，又造成晶体粒径增加，增加离子传输路径，致使电化学性能降低。

图 8 所示为不同高温煅烧时间下制备的样品 0.2*C* 倍率循环放电曲线。从图 8 可以明显看出，不同保温时间所得样品经 20 次循环后，容量保持率出现了明显的差别。当保温时间为 10 h 时，制备的 $Li_4Ti_5O_{12}$ 样品经 20 次循环后的放电比容量由 152 降至 150 mA·h/g，容量保持率为 98.7%；而保温时间为 15 h 时所得样品经过 20 次循环后，比容量由 150.7 降至 143.5 mA·h/g，容量保持率为 95.2%。

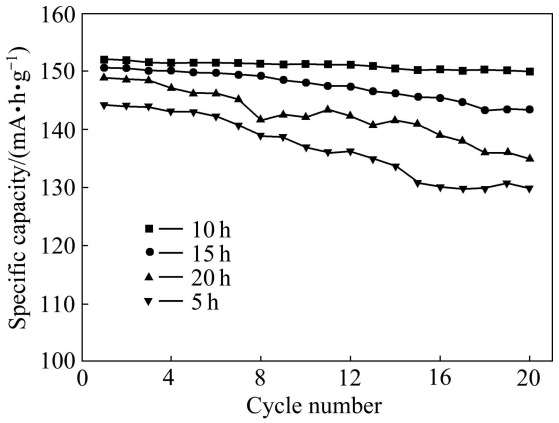

图 8 不同高温煅烧时间合成 $Li_4Ti_5O_{12}$ 的 0.2*C* 倍率循环曲线

Fig.8 Cycle performance curves of $Li_4Ti_5O_{12}$ synthesized for different calcining times at 0.2*C* rate

3 结论

1) 随着预烧温度的增加，制备的 $Li_4Ti_5O_{12}$ 材料的纯度和结晶度呈现先提高后降低的趋势，在 600 ℃时，达到最佳；采用该温度作为预烧温度，经过高温煅烧后，制备的材料 0.1*C* 放电比容量达 163.2 mA·h/g，首次充放电效率达 94.4%。

2) 随着煅烧温度的提高，合成材料的结晶度不断提高，在 800 ℃条件下制备材料的结晶度和纯度最好，晶型结构完整，颗粒分散均一，粒径分布均匀；继续提高温度到 900 ℃时，晶粒尺寸变大，且有杂相出现；材料的首次放电比容量随煅烧温度的提高呈先增加后减小的趋势，煅烧温度为 800 ℃时，样品的放电比容量最高达到 168.2 mA·h/g。

3) 随着高温煅烧时间的延长，制备的样品 0.1*C* 放电比容量和 0.2*C* 循环性能呈现先上升后下降的趋势。当保温 10 h 时，样品首次放电比容量增加到 170.6 mA·h/g；在 0.2*C* 倍率下经 20 次循环后放电比容量由 152 mA·h/g 降至 150 mA·h/g，容量保持率为 98.7%。

4) 采用超声活化二步煅烧方法制备 $Li_4Ti_5O_{12}$ 材料的最佳煅烧工艺如下：600 ℃低温预烧 8 h，随后在 800 ℃高温煅烧 10 h。

REFERENCES

[1] TAKADA K, OHTA N, ZHANG Lian-qi. Interfacial modification for high-power solid-state lithium batteries[J]. Solid State Ionics, 2008, 179(27/32): 1333−1337.

[2] GARCLA-ALVARADO F. de ARROYOY DOMPABLO M E, MORAN E, FUTIERREZ M T, KUHN A, VAREZ A. New electrode materials for lithium rechargeable Batteries[J]. Journal of Power Sources, 1999, 81/82: 85−89.

[3] FTTAKHOVA D, KRTIL P. Electrochemical activity of hybrothermally synthesized Li-Ti-O cubic oxides toward Li insertion[J]. J Eleetocrhem Soc, 2002, 149(9): A1224−A1229.

[4] GUREFI 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(l/2): 163−168.

[5] PASQUIER A D, HUANG C C, TIMOTHY S. Nano $Li_4Ti_5O_{12}$-$LiMn_2O_4$ batteries with high power capability and improved cycle-life[J]. Journal of Power Sources, 2009, 186(2): 508−514.

[6] 熊利芝, 何则强, 尹周澜, 陈启元. $Li_4Ti_5O_{12}$/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(1): S306−S309.
XIONG Li-zhi, HE Ze-qiang, YIN Zhou-lan, CHEN Qi-yuan. Wet method preparation and characterization of $Li_4Ti_5O_{12}$/graphite composite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(1): S306−S309.

[7] SNYDER M Q, TREBUKHOVE S A, RAVDEL B, CLAYTON W M, DICARLO J, TRIPP C P, DESISTO W J. Synthesis and characterization of atomic layer deposited titanium nitride thin films on lithium titanate spinel powders as a lithium-ion battery anode[J]. J Power Sources, 2007, 165(1): 379−385.

[8] KAVAN L, PROCHAZKA J, SPITLER T M, KALBAC M, ZUKALOVA M, DREZEN T, GRAZEL M. Li insertion into $Li_4Ti_5O_{12}$ (spinel)[J]. J Electrochem Soc, 2003, 150(7): A1000−A1007.

[9] NAKAHARA K, NAKAJIMA R, MATSUSHIMA T, MAJIMA H. Preparation of particulate $Li_4Ti_5O_{12}$ having excellent characteristics as an electrode active material for power storage cells[J]. J Power Sources, 2003, 117(1/2): 131−136.

[10] ZAGHIB K, SIMONEAU M, ARMAND M, GAUTHIER M. Electrochemical study of $Li_4Ti_5O_{12}$ as negative electrode for Li-ion polymer rechargeable batteries[J]. Journal of Power Sources, 1999, 81/82(3): 300−305.

[11] 吴　可, 仇卫华, 曹高萍, 周国治. $Li_4Ti_5O_{12}$ 作为混合电化学电容器负极材料的电化学性能[J]. 北京科技大学学报, 2006, 28(10): 951−955.
WU Ke. QIU Wei-hua, CAO Gao-ping, ZHOU Guo-zhi. Electrochemical properties of $Li_4Ti_5O_{12}$ as cathode material for a hybrid electrochemical capacitor[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2006, 28(10): 951−955.

[12] LEE S S, BYUN K T, PARK J P. Preparation of $Li_4Ti_5O_{12}$ nanoparticles by a simple sonochemical method[J]. Dalton Trans, 2007, 37: 4182−4184.

[13] 李　劼, 王娇丽, 张治安, 赖延清. 煅烧制度对 $Li_4Ti_5O_{12}$ 材料结构与电化学性能的影响[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2011, 42(2): 294−299.
LI Jie, WANG Jiao-li, ZHA NG Zhi-an, LAI Yan-qing. Effect of calcined system on $Li_4Ti_5O_{12}$ material structure and electrochemical properties[J]. Journal of Central south University: Science and Technology, 2011, 42(2): 294−299.

[14] 王娇丽. $Li_4Ti_5O_{12}$ 电极材料的二步煅烧固相反应法合成及炭包覆改性研究[D]. 长沙: 中南大学, 2009: 19−20.
WANG Jiao-li. $Li_4Ti_5O_{12}$ material by two-step calcination system and carbon modification[D]. Changsha: Central South University, 2009: 19−20.

[15] 许江枫, 李建玲, 李文生, 王新东. 电极活性材料 $Li_4Ti_5O_{12}$ 的制备及其主要影响因素[J]. 无机材料学报, 2007, 22(5): 879−884.
XU Jiang-feng, LI Jian-ling, LI Wen-sheng, WANG Xin-dong. Preparation and key influencing factors of $Li_4Ti_5O_{12}$ as electrode material[J]. Journal of Inorganic Materials, 2007, 22(5): 879−884.

[16] 阮艳莉, 唐致远, 彭庆文. 尖晶石型 $Li_4Ti_5O_{12}$ 电极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 $Li_4Ti_5O_{12}$ electrode material[J]. Journal of Inorganic Materials, 2006, 21(4): 873−879.

[17] 高　玲, 仇卫华, 赵海雷. $Li_4Ti_5O_{12}$ 作为锂离子电池负极材料电化学性能[J]. 北京科技大学学报, 2005, 27(1): 82−85.
GAO Ling, QIU Wei-hua, ZHAO Hai-lei. Lithiated titanium complex oxide as negative electrode[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2005, 27(1): 82−85.

[18] ALLEN J L, JOW T R, WOLFENSTINE J. Low temperature performance of nanophase $Li_4Ti_5O_{12}$[J]. Journal of Power Sources, 2006, 159(2): 1340−1345.

(编辑　龙怀中)