

## $\text{Li}_4\text{Ti}_4.95\text{Al}_{0.05}\text{O}_{12}/\text{C}$ 复合负极材料的制备及电性能研究

董红玉<sup>1,2,3</sup>, 张治军<sup>1</sup>, 尹艳红<sup>2,3</sup>, 杨书廷<sup>2,3</sup>

(1. 河南大学 特种功能材料教育部重点实验室, 开封 475004; 2. 河南师范大学 化学与化工学院, 新乡 453007; 3. 河南省动力电池及关键材料工程技术研究中心, 新乡 453007)

**摘 要:**  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  是具有良好应用前景的锂离子电池负极材料之一. 本研究以聚丙烯酰胺(PAM)为模板剂和碳源, 采用改进的固相合成法制备锂离子电池负极材料  $\text{Li}_4\text{Ti}_4.95\text{Al}_{0.05}\text{O}_{12}$  和  $\text{Li}_4\text{Ti}_4.95\text{Al}_{0.05}\text{O}_{12}/\text{C}$ . 利用 X 射线衍射仪、场发射扫描电镜等测试手段表征材料的物相结构和形貌. 结果表明: Al 掺杂未改变  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的尖晶石结构, 合成过程中 PAM 模板剂的引入能够有效调控材料微观形貌并降低颗粒团聚程度. 采用恒流充放电和交流阻抗测试材料的电化学性能,  $\text{Li}_4\text{Ti}_4.95\text{Al}_{0.05}\text{O}_{12}/\text{C}$  复合材料的比容量和循环性能得到明显改善, 0.2C 倍率下首次充放电比容量分别达到 159.2 和 160.8 mAh/g, 5C 倍率时仍有较好的循环性能.

**关 键 词:**  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ; 掺杂; 电性能; 交流阻抗

中图分类号: TQ912 文献标识码: A

## Preparation and Electrochemical Performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_4.95\text{Al}_{0.05}\text{O}_{12}/\text{C}$ Anode Materials

DONG Hong-Yu<sup>1,2,3</sup>, ZHANG Zhi-Jun<sup>1</sup>, YIN Yan-Hong<sup>2,3</sup>, YANG Shu-Ting<sup>2,3</sup>

(1. Key Laboratory of Ministry of Education for Special Functional Materials, Henan University, Kaifeng 475004, China; 2. School of Chemistry and Engineering, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China; 3. Henan Engineering Research Center of Motive Power and Key Materials, Xinxiang 453007, China)

**Abstract:**  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  is a promising anode electrode material in Lithium ion batteries. Using polyacrylamide as template and carbon source, spinel  $\text{Li}_4\text{Ti}_4.95\text{Al}_{0.05}\text{O}_{12}$  and  $\text{Li}_4\text{Ti}_4.95\text{Al}_{0.05}\text{O}_{12}/\text{C}$  were successfully synthesized by modified solid state method. The results of X-ray diffraction (XRD) and Field-emission scanning electron microscopy show that highly crystalline  $\text{Li}_4\text{Ti}_4.95\text{Al}_{0.05}\text{O}_{12}$  and  $\text{Li}_4\text{Ti}_4.95\text{Al}_{0.05}\text{O}_{12}/\text{C}$  materials without any impurity are obtained. The shape and size of particles are modified by polyacrylamide. The electrochemical performances of materials are investigated in the range of 1.0–2.5 V. The  $\text{Li}_4\text{Ti}_4.95\text{Al}_{0.05}\text{O}_{12}/\text{C}$  presents a higher specific capacity and better cycling stability than  $\text{Li}_4\text{Ti}_4.95\text{Al}_{0.05}\text{O}_{12}$ . The charge and discharge specific capacity of  $\text{Li}_4\text{Ti}_4.95\text{Al}_{0.05}\text{O}_{12}/\text{C}$  material are 159.2 and 160.8 mAh/g at 0.2C rate.

**Key words:**  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ; doping; electrochemical performance; AC impedance

电子设备向小型化和微型化方向发展, 锂离子电池的研究和应用越来越得到重视<sup>[1-3]</sup>. 随着电动汽车的发展, 高功率型的电池成为锂离子电池研究的热点<sup>[4-7]</sup>. 尖晶石型钛酸锂  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  材料在脱嵌锂过程中体积变化率小于 1%, 被称为“零形变”材

料, 具有好的循环性能.  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  材料脱嵌锂电位为 1.55 V(vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ), 能够避免生成锂枝晶, 安全性高并且价格低廉, 是很有潜力的动力型锂离子电池负极材料<sup>[8-11]</sup>.

尽管  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  材料具有诸多优点, 但是由于

收稿日期: 2012-04-19; 收到修改稿日期: 2012-06-18

基金项目: 国家自然科学基金(21001041) National Natural Science Foundation of China(21001041)

作者简介: 董红玉(1979–), 女, 博士研究生. E-mail: hongyudong9@foxmail.com

通讯作者: 张治军, 教授. E-mail: zj66@yahoo.com; 杨书廷, 教授. E-mail: yangshuting17@163.com

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  材料的电子结构中本征电导率很低, 影响其电化学性能, 限制了材料的应用<sup>[7]</sup>. 因此, 必须改善  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  材料的电化学性能. 通常通过制备纳米  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、表面包覆 Ag 或 C、在 Li 位和 Ti 位体相掺杂 Nb, Zr, Al, 和 Li 等方法改善  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  材料的电导率<sup>[2, 5-6, 12-19]</sup>. 其中 Al 体相掺杂钛酸锂材料, 能提高材料的本征电导率, 减小材料本身的电阻. 聚丙烯酰胺(PAM)作为模板剂可以调控材料的形貌, 同时其在氮气气氛下产生的裂解碳可以改善材料的导电性能<sup>[20]</sup>, 然而, 采用 PAM 作为模板剂及碳源合成  $\text{Li}_4\text{Ti}_{4.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{12}/\text{C}$  负极材料尚未见报道. 本工作选择聚丙烯酰胺作为模板剂和碳源并掺杂 Al 对  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  材料进行协同改性, 用改进的固相合成方法制备  $\text{Li}_4\text{Ti}_{4.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{12}/\text{C}$  复合材料, 改善  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  材料的电化学性能, 为其大规模应用奠定了基础.

## 1 实验

### 1.1 $\text{Li}_4\text{Ti}_{4.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{12}/\text{C}$ 材料的制备

将锐钛矿型  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  按照 4.95:4.12:0.05 比例混合得到混合物 1, 然后称取适量聚丙烯酰胺( $\text{TiO}_2$  和  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  总质量的 8%), 溶解到去离子水中, 得溶液 2. 将混合物 1 加入溶液 2 中, 在球磨罐中球磨 6 h 后, 转移到鼓风干燥箱中,  $80^\circ\text{C}$  烘干, 于  $800^\circ\text{C}$  空气中烧结 8 h, 随炉温冷却, 得到样品  $\text{P-Li}_4\text{Ti}_{4.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{12}$ , 标记为样品 a. 采用同样的方法, 在  $\text{N}_2$  气氛保护下  $800^\circ\text{C}$  烧结 8 h, 得到  $\text{P-Li}_4\text{Ti}_{4.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{12}/\text{C}$  复合材料, 标记为样品 b.

为了便于比较, 以锐钛矿型  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  为反应物, 按 4.95:4.12:0.05 比例混合均匀后, 空气气氛下  $800^\circ\text{C}$  保温 8 h, 制备  $\text{G-Li}_4\text{Ti}_{4.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{12}$  作为对比, 标记为样品 c.

### 1.2 电极制备

按质量比 80: 10: 10 称取电极活性物质、乙炔黑和聚偏二氟乙烯, 混合均匀后, 加入 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)溶剂, 调成浆状, 然后均匀涂覆在铜箔(0.02 mm)上, 真空干燥箱中  $100^\circ\text{C}$  干燥 12 h, 6 MPa 压力下压片, 作为工作电极. 以金属锂片作为对电极及参比电极, 隔膜选用 Celgard 2400, 电解液为 1 mol/L 的  $\text{LiPF}_6$  (DMC:EC = 1:1)溶液, 在充满氩气的手套箱(湿度  $< 1 \times 10^{-6}$ )中组装 CR2032 型纽扣电池.

### 1.3 分析表征和性能测试

采用德国布鲁克 AXS 公司生产的 D8X 射线衍射仪对材料的微观结构进行分析, 管压 40 kV, 管流

20 mA, 扫速  $0.05^\circ/\text{s}$ , Cu 靶  $\text{K}\alpha$  射线( $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ )入射; 通过德国 ZEISS 公司场发射 SIGMA 型扫描电镜观察材料的微观形貌, 加速电压 15 kV; 样品的比表面积用 JW-004BET 分析测试仪测定; 用 LAND 电池测试系统(武汉金诺电子有限公司)对电池进行恒流充放电测试. 充电终止电压为 2.5 V, 放电终止电压为 1.0 V. 采用上海辰华 CHI660B 电化学工作站测试材料的电化学交流阻抗, 频率范围是 0.01 Hz~100 kHz.

## 2 结果讨论

### 2.1 结构分析

$\text{P-Li}_4\text{Ti}_{4.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{12}$ 、 $\text{P-Li}_4\text{Ti}_{4.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{12}/\text{C}$  和  $\text{G-Li}_4\text{Ti}_{4.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{12}$  材料的晶体结构经 X 射线粉末衍射仪测定, 结果如图 1 所示: 三种材料均是尖晶石型结构(JCPDS 26-1198), 没有出现明显的碳或铝化合物的衍射峰. 与纯  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的标准图谱对比, 结果发现, 掺杂 Al 后的  $\text{P-Li}_4\text{Ti}_{4.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{12}$ 、 $\text{P-Li}_4\text{Ti}_{4.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{12}/\text{C}$  材料, 其 (111)、(311)、(400)、(440)等主要晶面的衍射峰向高角度偏移, PAM 作为模板剂在空气条件下制备的  $\text{P-Li}_4\text{Ti}_{4.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{12}$  样品, 晶胞体积变小, 说明 Al 进入尖晶石结构, 与文献的结果一致<sup>[15]</sup>. 这是由于半径较小的  $\text{Al}^{3+}$  (0.0535 nm) 取代了部分  $\text{Ti}^{4+}$  (0.0605 nm), 进入晶格 16d 位置, 使得晶胞体积变小. 在  $\text{N}_2$  气氛中制备的  $\text{Li}_4\text{Ti}_{4.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{12}/\text{C}$  复合材料, 与空气气氛下得到的  $\text{P-Li}_4\text{Ti}_{4.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{12}$  样品相比, 晶胞体积没有明显的变化.

### 2.2 形貌分析

图 2 是样品的 FE-SEM 照片, 样品(c)是采用固相法制备的  $\text{Li}_4\text{Ti}_{4.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{12}$  材料, 颗粒表面光滑,

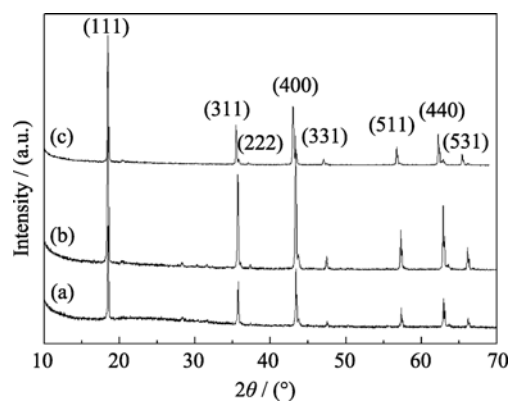


图 1 样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of different samples

(a)  $\text{P-Li}_4\text{Ti}_{4.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{12}$ ; (b)  $\text{P-Li}_4\text{Ti}_{4.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{12}/\text{C}$ ; (c)  $\text{G-Li}_4\text{Ti}_{4.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{12}$

表 1 样品的晶胞参数  
Table 1 Cell parameters of samples

Sample	a/nm
Standard (26-1198)	0.83570
Sample a	0.83479
Sample b	0.83495
Sample c	0.83520

呈现不规则的形状, 粒径分布范围较宽, 而且粒径较大, 在  $1\text{ }\mu\text{m}$  左右. 采用 PAM 作为模板剂, 在空气气氛中制备的  $\text{Li}_4\text{Ti}_{4.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{12}$  材料颗粒同样具有光滑的表面, 但是颗粒粒径小于  $1\text{ }\mu\text{m}$ , 没有棱角, 呈现类球形, 说明 PAM 模板剂的加入, 能够在材料制备过程中一定程度上调控颗粒的微观形貌及粒径大小. 类球形的颗粒形貌能减小活性材料在制备成电极时颗粒之间的接触电阻, 同时能够改善材料的极板成型性能. 在氮气气氛中制备的  $\text{Li}_4\text{Ti}_{4.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{12}/\text{C}$  复合材料, 颗粒的粒径更小, 而且材料颗粒的表面粗糙, 是由于部分 PAM 裂解生成的碳包覆在表面, 抑制了晶粒的进一步融合生长. 这说明 PAM 作为模板剂, 在  $\text{N}_2$  气氛中能够更好地起到调控材料粒径和形貌的作用, 能够在一定程度上抑制高温烧结过程中材料颗粒的团聚. 同时 PAM 在裂解时产生的碳包覆在  $\text{Li}_4\text{Ti}_{4.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{12}$  材料颗粒表面, 能够促进材料颗粒间的良好接触, 从而增加材料的电导率.

表 2 是样品  $\text{P-Li}_4\text{Ti}_{4.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{12}$  和  $\text{P-Li}_4\text{Ti}_{4.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{12}/\text{C}$  的比表面积和振实密度. 在空气气氛下制备的样品, 比表面积为  $5.67\text{ m}^2/\text{g}$ , 采用同样的反应物和反应条件, 在  $\text{N}_2$  气氛下制备的  $\text{Li}_4\text{Ti}_{4.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{12}/\text{C}$  复合材料, 具有较大的比表面积, 可达  $15.70\text{ m}^2/\text{g}$ , 说明 PAM 在  $\text{N}_2$  中裂解生成的碳阻止了材料颗粒的进一步团聚, 这和 SEM 结果一致. 在电极活性物质与电解液接触时, 材料比表面积的

提高使得固液接触面积也得到提高, 这样可以缩短锂离子在固相中的扩散路程以及电子传输路径, 有利于降低活性材料在充放电过程中的极化程度, 因而有利于提高材料的倍率充放电性能<sup>[21]</sup>. 将  $\text{P-Li}_4\text{Ti}_{4.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{12}/\text{C}$  样品在空气气氛中加热至恒重, 利用加热前后样品质量的差值, 计算出样品中碳的含量为 4.1%, 说明 PAM 模板剂在  $\text{N}_2$  气氛中生成了碳.

2.3 电化学性能表征

材料在室温  $0.2\text{C}$  倍率  $1.0\sim 2.5\text{ V}$  电压范围内的充放电性能如图 3 所示, 从图可以看出,  $\text{G-Li}_4\text{Ti}_{4.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{12}$  材料、 $\text{P-Li}_4\text{Ti}_{4.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{12}$  材料和  $\text{P-Li}_4\text{Ti}_{4.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{12}/\text{C}$  复合材料的充放电平台均在  $1.55\text{ V}$  左右, 没有出现其他平台, 说明材料中没有杂相, 与 XRD 测试结果一致.  $\text{P-Li}_4\text{Ti}_{4.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{12}$  材料的首次充放电容量分别为  $150.3$  和  $151.8\text{ mAh/g}$ .  $\text{P-Li}_4\text{Ti}_{4.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{12}/\text{C}$  复合材料的首次充放电容量为  $159.2$  和  $160.8\text{ mAh/g}$ .  $\text{G-Li}_4\text{Ti}_{4.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{12}$  材料的首次充放电容量分别是  $130.0$  和  $133.1\text{ mAh/g}$ . 结果表明,  $\text{P-Li}_4\text{Ti}_{4.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{12}/\text{C}$  复合材料具有较高的脱锂容量.

图 4 是材料的倍率循环性能测试结果, 可以看出,  $\text{G-Li}_4\text{Ti}_{4.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{12}$  材料在  $0.2\text{C}$  和  $5\text{C}$  进行循环, 容量衰减明显, 而  $\text{P-Li}_4\text{Ti}_{4.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{12}$  材料和  $\text{P-Li}_4\text{Ti}_{4.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{12}/\text{C}$  复合材料在相同倍率下循环, 均有较好的循环性能, 相比之下, 碳复合材料的高倍率性能更好. 说明裂解碳的存在可以有效降低材料中晶粒及颗粒间的接触电阻、降低充放电过程中的极化程度, 从而改善了钛酸锂材料的倍率性能.

图 5 为所制备样品的电化学交流阻抗谱. 图中高中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

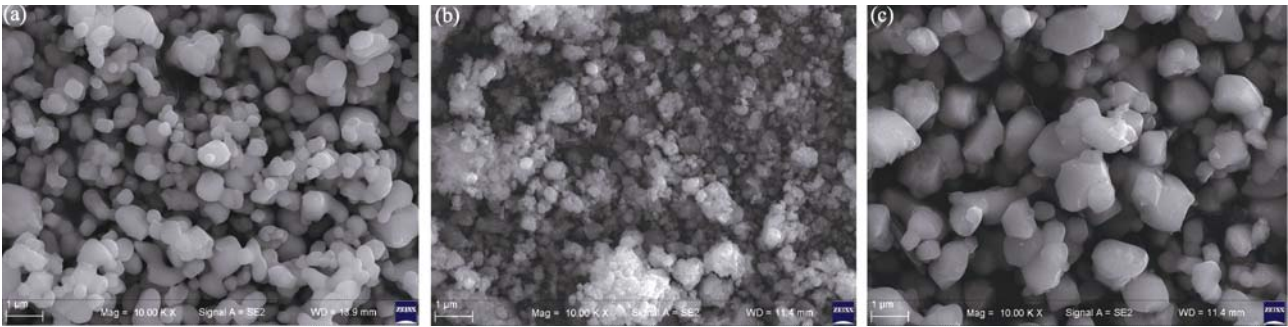


图 2 不同样品的 FE-SEM 照片  
Fig. 2 FE-SEM images of different samples  
(a)  $\text{P-Li}_4\text{Ti}_{4.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{12}$ ; (b)  $\text{P-Li}_4\text{Ti}_{4.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{12}/\text{C}$ ; (c)  $\text{G-Li}_4\text{Ti}_{4.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{12}$

表 2 样品的比表面积和振实密度  
Table 2 BET and Tap-density of powders

Powders	BET/( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Tap-density/( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )
Sample a	5.67	1.51
Sample b	15.70	1.12

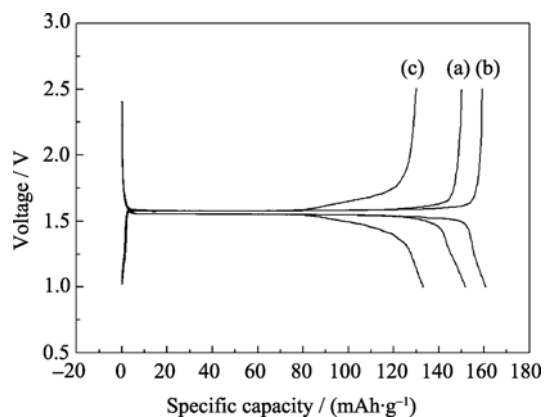


图 3 材料在 0.2C 倍率的首次充放电曲线

Fig. 3 First charge-discharge curves of samples at 0.2C rate  
(a) P-Li<sub>4</sub>Ti<sub>4.95</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>12</sub>; (b) P-Li<sub>4</sub>Ti<sub>4.95</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>12</sub>/C; (c) G-Li<sub>4</sub>Ti<sub>4.95</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>12</sub>

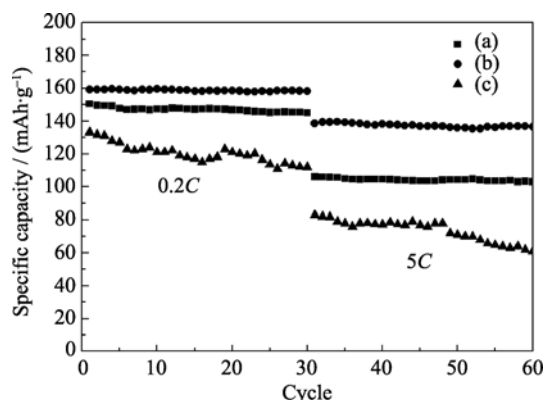


图 4 在不同充放电倍率下材料的循环性能曲线

Fig. 4 Specific capacity dependence on cycle number of samples at different rates

(a) P-Li<sub>4</sub>Ti<sub>4.95</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>12</sub>; (b) P-Li<sub>4</sub>Ti<sub>4.95</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>12</sub>/C; (c) G-Li<sub>4</sub>Ti<sub>4.95</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>12</sub>

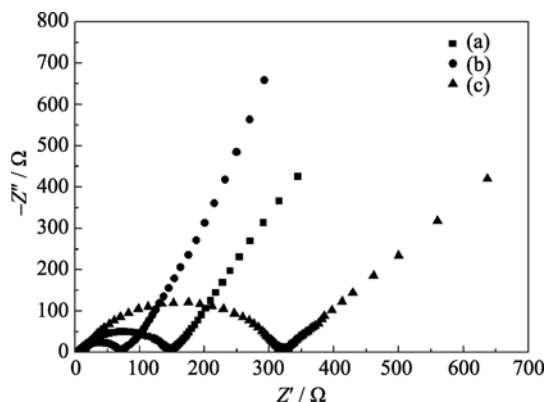


图 5 样品的交流阻抗图谱

Fig. 5 Electrochemical impedance spectroscopy of samples  
(a) P-Li<sub>4</sub>Ti<sub>4.95</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>12</sub>; (b) P-Li<sub>4</sub>Ti<sub>4.95</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>12</sub>/C; (c) G-Li<sub>4</sub>Ti<sub>4.95</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>12</sub>

的是锂离子在固体活性材料中扩散所引起的 Warburg 阻抗<sup>[22-24]</sup>. Li<sub>4</sub>Ti<sub>4.95</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>12</sub>/C 材料的电荷转移阻抗明显低于未复合碳的 Li<sub>4</sub>Ti<sub>4.95</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>12</sub> 材料, 反应了掺碳后活性材料插锂过程的快速动力学机制. 说明以 PAM 为碳源可以有效改善钛酸锂材料的导电性, 有利于提高材料的嵌锂深度, 降低电极活性材料颗粒表面与内部的 Li<sup>+</sup> 的浓度差, 从而减小电池的极化, 提高放电比容量, 改善电池的倍率性能.

### 3 结论

采用改进的固相法制备了尖晶石型 Li<sub>4</sub>Ti<sub>4.95</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>12</sub> 材料以及 Li<sub>4</sub>Ti<sub>4.95</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>12</sub>/C 复合材料, 其中以 PAM 为碳源的 Al 掺杂钛酸锂材料具有较高的比容量及较好的循环性能和倍率性能, 首次脱锂容量高达 159.2 mAh/g. PAM 作为模板剂能够一定程度上调控钛酸锂材料的微观形貌和颗粒粒径, 在 N<sub>2</sub> 气氛下, PAM 裂解得到的碳可以有效提高材料的导电性能. 此工艺方法简单实用, 使用的材料廉价易得, 便于大规模制备电化学性能优良的负极材料 Li<sub>4</sub>Ti<sub>4.95</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>12</sub>/C.

### 参考文献:

- [1] Bruce P G. Energy storage beyond the horizon: rechargeable lithium batteries. *Solid State Ionics*, 2008, **179**(21-26): 752-760.
- [2] Aldon L, Kubiak P, Womes M, *et al.* Chemical and electrochemical Li-insertion into the Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> spinel. *Chemistry of Materials*, 2004, **16**(26): 5721-5725.
- [3] Kang K. Electrodes with high power and high capacity for rechargeable lithium batteries. *Science*, 2006, **311**(5763): 977-980.
- [4] Park H E, Seong I W, Yoon W Y. Electrochemical behaviors of wax-coated Li powder/Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> cells. *Journal of Power Sources*, 2009, **189**(1): 499-502.
- [5] Gao J, Ying J, Jiang C, *et al.* High-density spherical Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>/C anode material with good rate capability for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2007, **166**(1): 255-259.
- [6] Huang S, Wen Z, Lin B, *et al.* The high-rate performance of the newly designed Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>/Cu composite anode for lithium ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, **457**(1/2): 400-403.
- [7] Yu H, Zhang X, Jalbout A, *et al.* High-rate characteristics of novel anode Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>/polyacene materials for Li-ion secondary batteries. *Electrochimica Acta*, 2008, **53**(12): 4200-4204.
- [8] Hao Y J, Lai Q Y, Lu J Z, *et al.* Influence of various complex agents on electrochemical property of Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> anode material.

- Journal of Alloys and Compounds*, 2007, **439**(1/2): 330–336.
- [9] Wang G J, Gao J, Fu L J, *et al.* Preparation and characteristic of carbon-coated  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anode material. *Journal of Power Sources*, 2007, **174**(2): 1109–1112.
- [10] Gao J, Jiang C, Ying J, *et al.* Preparation and characterization of high-density spherical  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anode material for lithium secondary batteries. *Journal of Power Sources*, 2006, **155**(2): 364–367.
- [11] Wang D, Ding N, Song X H, *et al.* A simple gel route to synthesize nano- $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  as a high-performance anode material for Li-ion batteries. *Journal of Materials Science*, 2008, **44**(1): 198–203.
- [12] Huang S, Wen Z, Zhang J, *et al.* Improving the electrochemical performance of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Ag}$  composite by an electroless deposition method. *Electrochimica Acta*, 2007, **52**(11): 3704–3708.
- [13] Huang S, Wen Z, Zhang J, *et al.*  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Ag}$  composite as electrode materials for lithium-ion battery. *Solid State Ionics*, 2006, **177**(9/10): 851–855.
- [14] Yang L, Gao L.  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  composite electrode material synthesized involving conductive carbon precursor for Li-ion battery. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, **485**(1/2): 93–97.
- [15] Wang Z H, Chen G, Xu J, *et al.* Synthesis and electrochemical performances of  $\text{Li}_4\text{Ti}_{4.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{12}/\text{C}$  as anode material for lithium-ion batteries. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2011, **72**(6): 773–778.
- [16] Tian B B, Xiang H F, Zhang L, *et al.* Effect of Nb-doping on electrochemical stability of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  discharged to 0 V. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2012, **16**(1): 205–211.
- [17] Gu F, Chen G, Wang Z H. Synthesis and electrochemical performances of  $\text{Li}_4\text{Ti}_{4.95}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_{12}/\text{C}$  as anode material for lithium-ion batteries. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2012, **16**(1): 375–382.
- [18] Cai R, Yuan T, Ran R, *et al.* Preparation and re-examination of  $\text{Li}_4\text{Ti}_{4.85}\text{Al}_{0.15}\text{O}_{12}$  as anode material of lithium-ion battery. *International Journal of Energy Research*, 2011, **35**: 68–77.
- [19] Cai R, Jiang S M, Yu X, *et al.* A novel method to enhance rate performance of an Al-doped  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  electrode by post-synthesis treatment in liquid formaldehyde at room temperature. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22**: 8013–8021.
- [20] Yang S T, Zhao N H, Yin Y H, *et al.* Synthesis of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  nano-structure intergrowth by PAM soft templating method. *Battery Bimonthly*, 2005, **5**(4): 263–265.
- [21] Gao J, Mu X, Li J J, *et al.* Preparation and characterization of porous spherical  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  anode material for lithium ion batteries. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, **27**(3): 253–257.
- [22] Shenouda Atef Y., Li H. K. Studies on electrochemical behaviour of zinc-doped  $\text{LiFePO}_4$  for lithium battery positive electrode. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, **477**(1/2): 498–503.
- [23] Shenouda Atef Y, Li H K. Electrochemical behaviour of tin borophosphate negative electrodes for energy storage systems. *Journal of Power Sources*, 2008, **185**(2): 1386–1391.
- [24] Xiong X H, Wang Z X, Wu L, *et al.* Effect of Al-doping on structure and electrochemical performance of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2011, **21**(9): 2146–2150.