

锂离子电池负极材料 Ge^{4+} 掺杂 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的制备及其电化学性能研究

邱彩霞¹, 袁中直¹, 刘 玲¹, 程思洁¹, 刘金成²

(1. 华南师范大学 化学与环境学院, 广州 510006; 2. 惠州亿纬锂能股份有限公司, 惠州 516006)

摘 要: 以 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 GeO_2 为原料, 采用溶胶-凝胶法合成了尖晶石型 $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Ge}_x\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.15$) 电极材料。通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、充放电测试、循环伏安(CV)以及交流阻抗对材料进行结构、形貌及电化学性能表征。研究表明, 适量 Ge^{4+} 掺杂不会改变 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的尖晶石结构, 但对其颗粒尺寸和形貌均产生影响。由于掺 Ge^{4+} 后样品的颗粒尺寸减小, 使得 Ge^{4+} 掺杂 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 倍率性得到不同程度的提高。其中 $\text{Li}_4\text{Ti}_{4.9}\text{Ge}_{0.1}\text{O}_{12}$ 显示出较好的倍率性和循环稳定性, 0.2C 下的首次放电容量为 172.43 mAh/g, 5C 下循环 100 次后比容量为 140.62 mAh/g, 容量保持率为 97.3%。

关 键 词: 锂离子电池; $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; Ge^{4+} 掺杂; 倍率性

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Preparation and Characterization of Ge^{4+} -doping $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Anode Material for Li-ion Battery and Its Electrochemical Properties

QIU Cai-Xia¹, YUAN Zhong-Zhi¹, LIU Ling¹, CHENG Si-Jie¹, LIU Jin-Cheng²

(1. School of Chemistry and Environment, South China Normal University, Guangzhou 510006, China; 2. EVE Energy Co. Ltd, Huizhou 516006, China)

Abstract: The spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Ge}_x\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.15$) electrode materials were successfully synthesized by Sol-Gel method using $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and GeO_2 as raw materials. The crystalline structure, morphology and electrochemical properties of the obtained materials were characterized by XRD, SEM, half cell charge-discharge tests, cyclic voltammetry (CV) and AC impedance. The results showed that doping with certain amount of Ge^{4+} did not change the basic structure of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, but greatly affected its morphology and particle size. Ge-doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ has relatively high rate capability due to the smaller particle size. In this study, $\text{Li}_4\text{Ti}_{4.9}\text{Ge}_{0.1}\text{O}_{12}$ represented the highest initial discharge capacity and the best cycling performance among all samples. At the charge-discharge rate of 0.2C, its first discharge capacity was 172.43 mAh/g, and at 5C rate, its discharge capacity remained at 140.62 mAh/g after 100 cycles with a capacity retention of 97.3%.

Key words: Li-ion battery; $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; Ge^{4+} -doping; rate performance

自从上个世纪 90 年代初日本索尼公司开发出 池(LIB)以来^[1], 作为新能源之一的锂离子电池已被
以 LiCoO_2 为正极, 焦碳为负极的第一代锂离子电 广泛应用在无线电话、手提式电脑以及其他电子设

收稿日期: 2012-08-28; 收到修改稿日期: 2012-10-08

基金项目: 广东省科技计划项目(2012B010200040); 广东省粤港招标重点项目(2010A090602001)

Science and Technology Project of Guangdong Province (2012B010200040); Guangdong-Hongkong Key Bidding Project of Guangdong Province (2010A090602001)

作者简介: 邱彩霞(1988-), 女, 硕士研究生. 通讯作者: 袁中直, 教授. E-mail: yuanzz@scnu.edu.cn

备中,近年来又逐渐应用在电动汽车上。尽管在可充电电池中锂离子电池具有最高的能量密度,但是其功率密度、循环寿命和安全性能仍需要进一步提高^[2]。因此,寻找合适的电极材料成为主要研究方向之一。

尖晶石 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 由于在充放电过程中几乎没有体积变化^[3-4]而被称为“零应变材料”。与传统石墨负极相比, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的嵌锂电位高(1.55 V vs Li/Li^+),避免了锂枝晶析出和大多数有机电解质在低电位下的还原分解,此外它具有充放电平台稳定、安全性好、循环寿命长等优点,是很有前景的锂离子电池负极材料之一。文献[5]制备出纳米结构的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$,与锰酸锂配对组成的电池在 5C 下循环 1000 次后几乎没有容量衰减。美国 Altair Nano 公司研制出的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 循环寿命可达 20000 次^[6]。由此表明, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 将在储能电池以及电动汽车电池领域中有良好的应用前景。

但是, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料作为一种绝缘体,它的电子电导率低($\sim 10^{-9}$ S/cm)^[7],在高倍率条件下充放电时其比容量迅速衰减,如文献[8]制备的未经改性的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 在 2C 下循环 100 次后,比容量由初始的 135 mAh/g 迅速衰减到 98 mAh/g。目前主要通过制备纳米粒径的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ^[5,9]、导电材料的包覆^[8,10-12]等改性方法来提高材料的导电性。金属元素掺杂也可以提高 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料导电性,它主要是通过通过对 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的 Li^+ 位或者 Ti^{4+} 位进行掺杂,已有文献研究了 Cu^{2+} 、 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Ru^{3+} 、 Zr^{4+} 、 Mo^{6+} 、 Nb^{5+} 、 La^{3+} 等离子掺杂对 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电化学性能的影响^[13-19]。金属掺杂的改性机理主要有以下两种:1)通过掺入与被取代元素不同价位的离子,在材料结构内部产生自由电子或者空穴,从而提高材料的导电性;2)金属元素掺入 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 晶格后,通过晶格微小的变化形成更有利于 Li^+ 嵌入和脱出的通道从而提高离子的电导率。文献[20]报导了通过掺入第四主族的 Sn^{2+} 来提高 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的电化学性能。而本工作通过溶胶-凝胶法合成 $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Ge}_x\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.15$) 材料,研究了掺入不同量的 Ge^{4+} 对 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 结构和性能的影响。

1 实验部分

1.1 样品的制备

将化学计量比的 $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于适量异丙醇水溶液中,加入螯合剂乙酰乙酸乙酯,在磁搅拌条件下将钛酸四丁酯滴加到上述溶液中,控制

$n(\text{Li})/n(\text{Ti})=0.85$,得到淡黄色或乳白色溶胶。转入 60℃ 烘箱中静置 24 h,溶胶转变成凝胶。在 85℃ 烘箱中干燥 24 h,得到碎玻璃状前驱体。按 $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Ge}_x\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.15$) 化学计量比称取 GeO_2 ,将 GeO_2 与前驱体研磨后置入马弗炉中,在空气气氛中 400℃ 煅烧 2 h 后,再在 800℃ 下煅烧 10 h,冷至室温取出,产物为白色粉末。按掺杂量将样品分别命名为 LTO、G-1、G-2、G-3。

1.2 样品表征

采用德国 Bruke D8 X 射线衍射仪对合成样品进行结构分析, $\text{Cu}/\text{K}\alpha$ 线,管电压 40 kV,管电流 40 mA,波长为 0.15406 nm,扫描范围为 $2\theta=10^\circ\sim 80^\circ$ 。采用德国 Zeiss Ultra 55 型场发射扫描电子显微镜观察材料形貌特征。

1.3 电化学性能测试

将材料制成 CR2025 型扣式电池进行充放电测试。以 NMP 为溶剂,将上述制得的活性材料、SuperP 和 PVDF 按 85:10:5 的质量比混匀后,均匀涂在铝箔上,切割成 $\phi 13.5$ mm 的圆片,120℃ 真空烘干 12 h,转入氩气手套箱中,以涂布好的极片作为正极,锂片为对电极,隔膜为聚丙烯微孔膜(Celgard 2400),组装成 CR2025 扣式电池。静置 12 h 后,进行电化学性能测试。用电池检测系统(深圳新威)进行循环性能测试,充放电截止电压为 1.0~2.8 V。用上海辰华 CHI660A 型电化学工作站进行循环伏安测试及交流阻抗 EIS 测试,循环伏安扫描速度为 0.5 mV/s,扫描范围为 1.0~2.5 V。EIS 频率范围为 0.01 Hz~100 kHz。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为掺不同 Ge^{4+} 量合成样品的 XRD 图谱,从图中可以看出,所有样品的特征峰均与尖晶石型 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的标准图谱(49-0207)基本吻合,为立方尖晶石结构。掺杂样中未发现 GeO_2 的特征峰,说明 Ge^{4+} 已完全进入到 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 晶格中。随着 Ge^{4+} 掺杂量的增加,G-2 和 G-3 两个样品均出现了锐钛矿 TiO_2 的杂峰,这可能是因为 Ge^{4+} 掺入 Ti^{4+} 位后,在高温下锂源的部分挥发使得被取代的 Ti^{4+} 未能和足够的锂源反应完全所致。根据图 1(b)所示的(111)峰放大图可知,四种样品的特征峰随着 Ge^{4+} 掺入量的增大逐渐向 2θ 增大的方向发生偏移,峰强减弱且逐渐发生宽化。这是因为 Ge^{4+} 的掺入使得 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 晶格发生微小畸变所致。用 Jade 5.0 XRD 分析软件

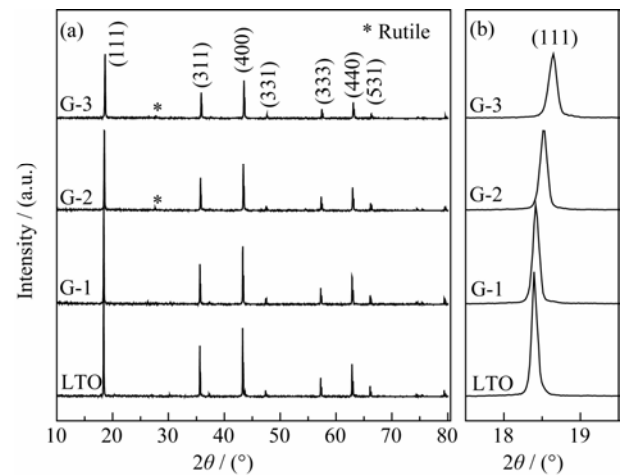


图 1 掺不同 Ge^{4+} 量样品 $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Ge}_x\text{O}_{12}$ 的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Ge}_x\text{O}_{12}$ doped with different amounts of Ge^{4+}

计算得到四个样品的晶胞参数分别为 0.8356、0.8354、0.8343 和 0.8329 nm, 晶胞参数逐渐减小。这可能是因为 Ge^{4+} 的半径为 0.053 nm, Ti^{4+} 的半径为 0.068 nm, 半径较小的 Ge^{4+} 取代部分 Ti^{4+} 后造成晶胞收缩。

2.2 样品形貌观察

图 2 为四种样品的 SEM 图片, 从图 2 可看出, 颗粒与颗粒之间有不同程度的融合团聚现象, LTO 样品的粒径分布在 200~700 nm, 随着掺 Ge 量的增加, 样品一次颗粒尺寸逐渐减小, G-1 样品的颗粒粒径在 100~300 nm, 而 G-2 和 G-3 样品的颗粒粒径均分布在 100 nm 左右, 粒径明显减小。这与 XRD 分析中样品(111)峰的峰型逐渐宽化和强度逐渐减弱相对应。造成上述现象的原因可能是 Ge^{4+} 进入到晶格结构中, 造成晶格畸变, 晶格畸变的产生阻碍了样品颗粒在热处理过程中的长大和团聚, 因此导致 Ge^{4+} 掺杂样品的粒径明显小于没有掺杂的 LTO 样品^[21]。

2.3 电化学性能分析

表 1 比较了四种样品在 0.2C 下的首次放电性能。从表 1 可知, 所有掺 Ge^{4+} 样品的首次放电容量均比未掺杂 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的高, 但首次库仑效率随着掺杂量的增多逐渐降低。由于掺 Ge^{4+} 后材料粒径减小, 增大了活性材料与电解液的接触面积, 使得材料的容量发挥得更完全。首次库仑效率的降低说明随着掺 Ge^{4+} 量的增大, 材料的首次不可逆容量逐渐增加。图 3 为四种样品分别在 0.2C、1C 和 5C 下的第二次充放电曲线, 每条曲线在 1.55 V 附近都有一宽阔的充放电平台, 分别对应着 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 和 $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 两相转变的过程。在低倍率 0.2C 条件下, G-1 和 G-2 两个样品都比 LTO 样具有更高的容量, 分别为

158.02 和 168.76 mAh/g, 具有更宽的充放电平台; 但 G-3 放电容量只有 149.30 mAh/g, 与 LTO 相当。当放电倍率分别增大至 1C 和 5C 时, LTO、G-1、G-2 和 G-3 四种样品的放电比容量分别为 129.06、149.46、155.48、133.71 mAh/g, 和 98.15、142.75、144.53 和 121.95 mAh/g, 三种掺 Ge^{4+} 样品均比 LTO 具有更高的容量。

图 4 为四种样品在 0.5 mV/s 扫速下的循环伏安曲线。从图中可知, 每个样品的循环伏安曲线中均存在一对明显的氧化还原峰, 峰型尖锐, 分别对应着 Li^+ 在活性材料 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 中嵌入和嵌出的反应。另外, 并没有观察到其他杂峰, 说明 Ge^{4+} 的掺入并没有影响 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的电化学反应过程。

图 5 为在不同掺 Ge^{4+} 量样品 $\text{Li}_4\text{Ge}_x\text{Ti}_{5-x}\text{O}_{12}$ 的交流阻抗谱图。由图 5 中可以看出, 4 个交流阻抗曲线均由高频区的半圆和低频区直线组成, 具有典型交流阻抗特性。高频区的半圆是由于发生在电解质/氧化物电极界面的电荷传输反应引起的阻抗, 低频区的直线是由于 Li^+ 在 $\text{Li}_4\text{Ge}_x\text{Ti}_{5-x}\text{O}_{12}$ 电极材料中扩

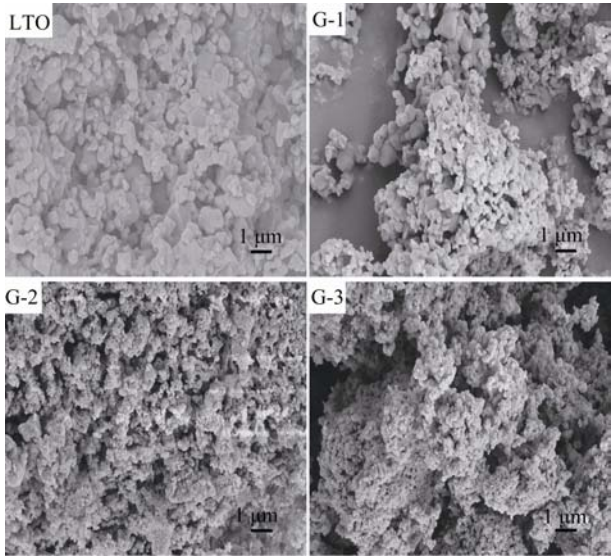


图 2 不同掺 Ge^{4+} 量样品 $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Ge}_x\text{O}_{12}$ 的 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Ge}_x\text{O}_{12}$ samples doped with different amounts of Ge^{4+}

表 1 掺不同 Ge^{4+} 量样品 $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Ge}_x\text{O}_{12}$ 在 0.2C 下的首次放电性能

Table 1 First discharge performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Ge}_x\text{O}_{12}$ doped with different amounts of Ge^{4+} at 0.2C rate		
Sample	The first discharge capacity / (mAh·g ⁻¹)	Coulomb efficiency / %
LTO	150.18	98.04%
G-1	161.62	97.49%
G-2	172.43	95.74%
G-3	163.19	87.23%

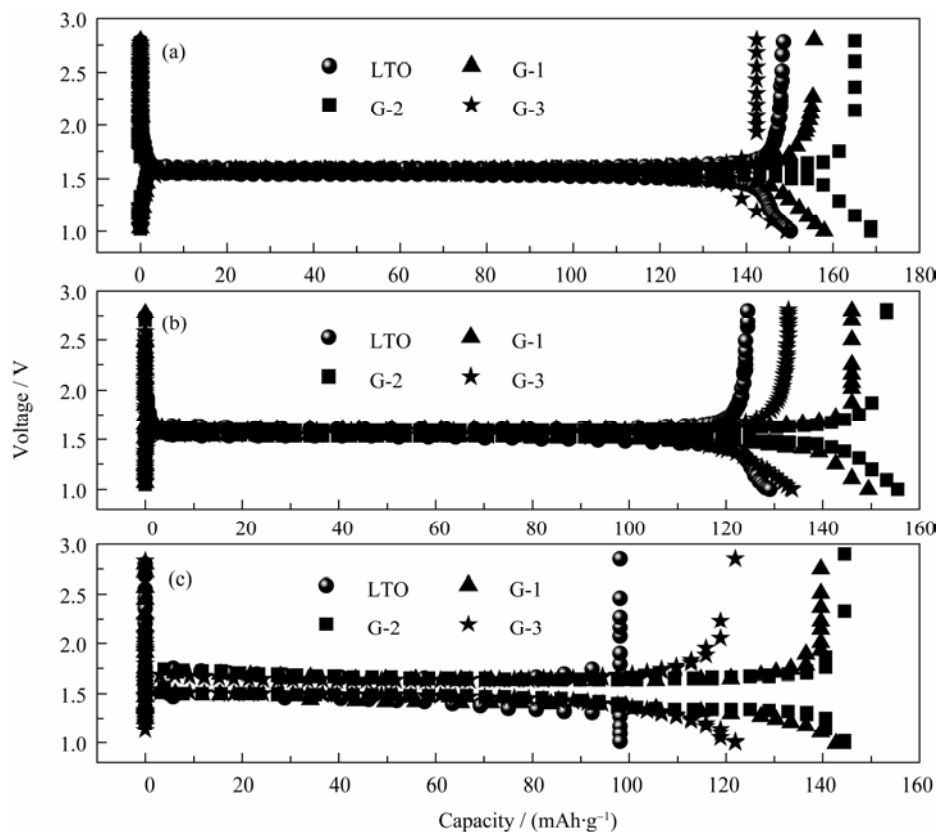


图 3 $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Ge}_x\text{O}_{12}$ 样品在(a) 0.2C、(b) 1C 和 (c) 5C 下的第二次充放电曲线

Fig. 3 Second charge-discharge curves of $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Ge}_x\text{O}_{12}$ samples at (a) 0.2C, (b) 1C and (c) 5C rate

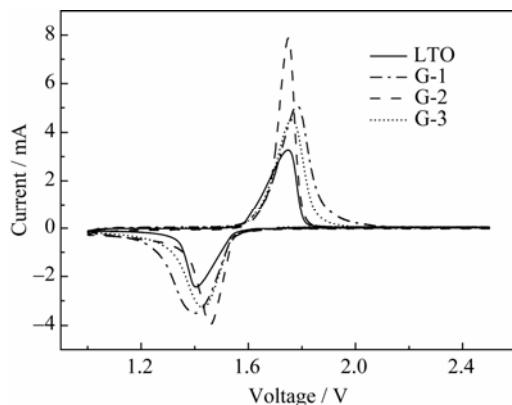


图 4 不同掺 Ge^{4+} 量样品 $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Ge}_x\text{O}_{12}$ 的循环伏安曲线

Fig. 4 CV curves of $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Ge}_x\text{O}_{12}$ samples doped with different amounts of Ge^{4+}

散引起的 Warburg 阻抗。各掺杂样品半圆的直径明显小于 LTO 样品, 随着掺 Ge^{4+} 量的增加, 样品的电荷转移电阻 R_{ct} 从 $310\ \Omega$ 分别降低至 108、98、 $230\ \Omega$ 左右, 由于掺 Ge^{4+} 后颗粒尺寸减小, 锂离子扩散路径更短, 使得 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的嵌锂深度得到提高, 电荷转移电阻更小。

图 6 为 LTO、G-1、G-2、G-3 四种样品分别在 1C 和 5C 条件下的循环性能曲线图, 从图中可以看

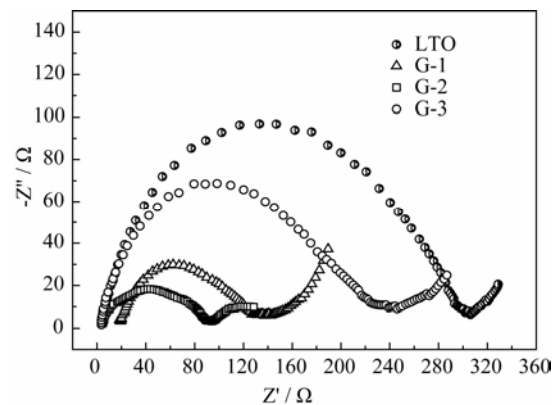


图 5 不同掺 Ge^{4+} 量样品 $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Ge}_x\text{O}_{12}$ 电极的交流阻抗图谱

Fig. 5 AC impedances of $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Ge}_x\text{O}_{12}$ doped with different amounts of Ge^{4+}

出, 在两种放电倍率条件下, 掺 Ge^{4+} 样品均比 LTO 样品显示出优越的倍率性能。1C 条件下循环 50 次后, 四种样品的比容量分别为 122.56、146.26、151.07 和 129.05 mAh/g。5C 条件下循环 100 次后, 四种样品的比容量分别为 95.35、130.35、140.63 和 109.49 mAh/g, 容量保持率分别为 94.4%、91.3%、97.3% 和 87.8%。其中 G-2 样品在 5C 下的性能高于文献[20]报导的 Sn^{2+} 掺杂 LTO 在 5C 下循环 100 次

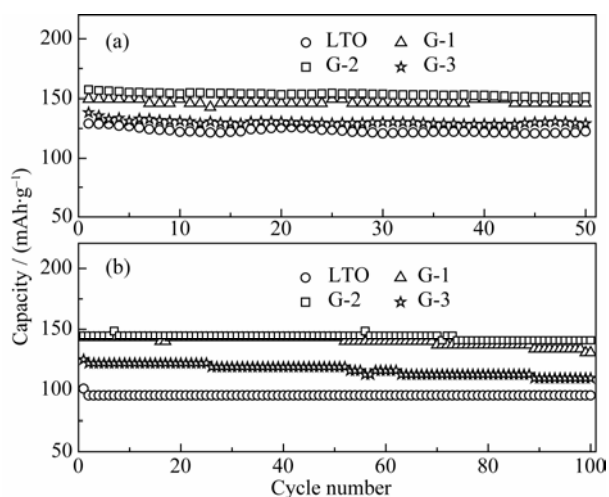


图6 $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Ge}_x\text{O}_{12}$ 样品在(a)1C和(b)5C下的循环性能
Fig. 6 Cycling performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Ge}_x\text{O}_{12}$ samples at (a) 1C and (b) 5C rate

后的容量 130 mAh/g。以上结果说明了适量 Ge^{4+} 掺杂会不同程度改善 LTO 材料的倍率性能,其中以 G-2 样品最佳。粒径大小是影响 LTO 电化学性能尤其是倍率性能的主要因素^[21],由于 LTO 的颗粒较大,活性材料内部的 Li^+ 无法及时迁移到材料表面,而掺 Ge^{4+} 后颗粒尺寸的减小不仅能够缩短 Li^+ 的扩散距离,而且能够增大活性材料与电解液的接触面积,从而使得在大电流条件下 Li^+ 能够在活性材料中快速的嵌入和脱出,进而提高材料的倍率性。然而,由于半径较小的 Ge^{4+} 取代半径较大 Ti^{4+} 后,造成晶胞收缩,使得 Li^+ 传输的三维通道减小,一定程度上阻碍了 Li^+ 在活性材料中的迁移。G-1 和 G-3 样品在高倍率 5C 下的循环稳定性能均不如 LTO 样品,这可能是因为晶胞收缩导致 Li^+ 脱嵌受阻的影响大于因材料粒径减小产生的优越的脱嵌 Li^+ 特性(Li^+ 迁移路径缩短、 Li^+ 嵌入材料内部深度减小、活性材料与电解液接触面积增大)的影响。

3 结论

通过溶胶-凝胶法合成了 Ge^{4+} 掺杂 $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Ge}_x\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.15$) 材料。随着 Ge^{4+} 掺杂量的增大,样品的晶胞参数逐渐减小,但未引起 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 尖晶石结构的变化,且样品在 0.2C 下的首次不可逆容量逐渐增大。由于掺杂后的材料具有更小的颗粒尺寸,从而增大了活性材料与电解液的接触面积,缩短了 Li^+ 在活性材料中的扩散距离,降低电荷转移电阻,因此 Ge^{4+} 掺杂在不同程度改善了 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料在大电流下的放电倍率性能,其中以 $\text{Li}_4\text{Ti}_{4.9}\text{Ge}_{0.1}\text{O}_{12}$ 样品的电化学循环性能最佳,5C 下

循环 100 次后比容量为 140.62 mAh/g,容量保持率为 97.3%。

参考文献:

- [1] Thackeray Michael M, Johnson Christopher S, Vaughey John T, *et al.* Advances in manganese-oxide 'composite' electrodes for lithium-ion batteries. *J. Mater. Chem.*, 2005, **15**(23): 2257-2267.
- [2] Ding Zijing, Zhao Liang, Suo Liumin, *et al.* Towards understanding the effects of carbon and nitrogen-doped carbon coating on the electrochemical performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ in lithium ion batteries: a combined experimental and theoretical study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**(33): 15127-15133.
- [3] Guerfi A, Sévigny S, Lagecé M, *et al.* Nano-particle $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spinel as electrode for electrochemical generators. *J. Power Sources*, 2003, **119-121**: 88-94.
- [4] Sorensen Erin M, Barry Scott J, Jung Ha-Kyun, *et al.* Three-dimensionally ordered macroporous $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$: effect of wall structure on electrochemical properties. *Chem. Mater.*, 2006, **18**(2): 482-489.
- [5] Amine Khalil, Belharouak Ilias, Chen Zonghai, *et al.* Nanostructured anode material for high-power battery system in electric vehicles. *Adv. Mater.*, 2010, **22**(28): 3052-3057.
- [6] Tang Zhi-Yuan, Yang Xiao-Xia, Chen Yu-Hong, *et al.* Research progress on electrode material lithium titanate. *Chinese J. Power Sources*, 2004, **31**(4): 332-336.
- [7] Prosini Pier Paolo, Mancini Rita, Petrucci Lorenzo, *et al.* $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as anode in all-solid-state, plastic, lithium-ion batteries for low-power applications. *Solid State Ionics*, 2001, **144**(1/2): 185-192.
- [8] Zhao Liang, Hu Yong-Sheng, Li Hong, *et al.* Porous $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ coated with N-doped carbon from ionic liquids for Li-ion batteries. *Adv. Mater.*, 2011, **23**(11): 1385-1388.
- [9] Khomane Ramdas B, Prakash A S, Ramesha K, *et al.* CTAB-assisted Sol-Gel synthesis of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and its performance as anode material for Li-ion batteries. *Materials Research Bulletin*, 2011, **46**(7): 1139-1142.
- [10] Wang Jin, Liu Xiao-Min, Yang Hui, *et al.* Characterization and electrochemical properties of carbon-coated $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ prepared by a citric acid Sol-Gel method. *J. Alloys Compd.*, 2011, **509**(3): 712-718.
- [11] Zhang Jiwei, Zhang Jingwei, Cai Wei, *et al.* Improving electrochemical properties of spinel lithium titanate by incorporation of titanium nitride via high-energy ball-milling. *J. Power Sources*, 2012, **211**: 133-139.
- [12] 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. *J. Power Sources*, 2007, **174**(2): 1109-1112.

- [13] Zhu Ji-Ping, Wang Qing-Song, Zhao Jun-Jie, *et al.* Influence of doping on the electrochemical properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. *Advanced Science Letters*, 2011, **4**(2): 477–483.
- [14] Ji Shuangze, Zhang Junying, Wang Wenwen, *et al.* Preparation and effects of Mg-doping on the electrochemical properties of spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as anode material for lithium ion battery. *Materials Chemistry and Physics*, 2010, **123**(2/3): 510–515.
- [15] Lin Chih-Yuan, Jhan Yi-Ruei, Duh Jenq-Gong. Improved capacity and rate capability of Ru-doped and carbon-coated $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material. *J. Alloys Compd.*, 2011, **509**(24): 6965–6968.
- [16] Li Xing, Qu Meizhen, Yu Zuolong. Structural and electrochemical performances of $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Zr}_x\text{O}_{12}$ as anode material for lithium-ion batteries. *J. Alloys Compd.*, 2009, **487**(1/2): L12–L17.
- [17] Zhang Xin-Long, Hu Guo-Rong, Peng Zhong-Dong. Preparation and effects of Mo-doping on the electrochemical properties of spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as anode material for lithium ion battery. *Journal of Inorganic Materials*, 2011, **26**(4): 443–448.
- [18] Tian Bingbing, Xiang Hongfa, Zhang Le, *et al.* Effect of Nb-doping on electrochemical stability of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ discharged to 0 V. *J. Solid State Electrochem.*, 2012, **16**(1): 205–211.
- [19] Gao Jian, Ying Jierong, Jiang Changyin, *et al.* Preparation and characterization of spherical La-doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material for lithium ion batteries. *Ionics*, 2009, **15**(5): 597–601.
- [20] Zhang Biao, Huang Zhen-Dong, Oh Sei Woon, *et al.* Improved rate capability of carbon coated $\text{Li}_{3.9}\text{Sn}_{0.1}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ porous electrodes for Li-ion batteries. *J. Power Sources*, 2011, **196**(24): 10692–10697.
- [21] Li Xing, Qu Mei-Zhen, Yu Zuo-Long. Structural and electrochemical characteristics of $\text{Li}_{4-x}\text{K}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as anode material for lithium-ion batteries. *Journal of Inorganic Chemistry*, 2010, **26**(2): 233–239.