

钛酸锂基锂离子电池负极材料的研究进展

程禹^{1,2}, 赵晓冲², 陈慧媛¹, 王刚^{3*}, 王亚萍^{1,2}, 林红^{1,4}

(1. 青海大学化工学院, 青海 西宁 810016; 2. 表面物理与化学重点实验室, 四川 绵阳 621907;
3. 青海民族大学, 青海 西宁 810007; 4. 清华大学材料科学与工程系,
新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

摘要:综述了LTO基负极材料的改进原理及研究现状,包括材料纳米化、掺杂改性、复合材料,并预测了其作为锂离子电池负极材料的应用前景。

关键词:锂离子电池; 负极材料; 钛酸锂; 纳米化; 掺杂; 复合

中图分类号: TM911

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)05-0021-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.05.005

Research progress in lithium titanate based anode materials for lithium ion batteries

CHENG Yu^{1,2}, ZHAO Xiao-chong², CHEN Hui-yuan¹, WANG Gang^{3*}, WANG Ya-ping^{1,2}, LIN Hong^{1,4}

(1. School of Chemical Engineering, Qinghai University, Xining 810016, China; 2. The Science and Technology on Surface Physics and Chemistry Laboratory, Mianyang 621907, China; 3. Qinghai Nationalities University, Xining 810007, China; 4. State Key Laboratory of New Ceramics & Fine Processing, Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: This paper reviews the improvement principles and study status of LTO-based anode materials, including nano-crystallization of materials, doping modification, composite materials. The application prospects of LTO as lithium-ion battery anode material is predicted.

Key words: lithium-ion battery; anode material; lithium titanate; nano materials; doping; composite

发展动力源电动汽车(EV)和混合动力汽车(HEV)是当今世界的潮流,这就需要锂离子电池具有高能量密度和工作电压^[1]。目前,限制EVs/HEVs商业化的一个主要原因是电池的倍率性能。传统的碳材料作为负极会导致锂枝晶的生长,从而引发安全隐患。LTO是插层型的负极材料,具有175 mAh/g的理论容量,被认为是最能替代碳材料的负极材料之一^[2]。Pang等^[3]使用原位中子衍射法(NPD)研究了不同颗粒尺寸的LTO作为负极时,在电池充放电过程中锂离子的迁移情况。研究表明,所有尺寸的材料中锂离子都是从8a位点转移到16c位点,其中较小尺寸的材料相比于较大尺寸的材料在电池充放电过程中有较快的改变,锂化时为20.7(3)%,去锂化时为5.5(14)%,这与其拥有较大的容量保持一致。LTO负极材料具有以下2个优点:①具有稳定的高工作电压(1.55 V, vs. Li/Li⁺),这使得它能抑制电解液的减少和避免锂枝晶的沉积。②它是Fd $\bar{3}m$ 空间群的尖晶石结构,其中32e和8a位点分别由O²⁻和Li⁺占用,16d位点由Ti⁴⁺和Li⁺(摩尔比为5:1)填充,而16c的位点是空置

的。8a-16c-8a是锂离子的迁移路径。在锂化过程中,8a位点的Li⁺和外部等量的Li⁺同时移动至16c位点。在脱锂过程中,这种运动正好相反。在电化学反应过程中,这种三维框架([LiTi₅]^{16d}[O₁₂]^{32e})的体积变化非常小(<0.01%)。

然而,它固有的低导电性和过高的工作电压限制了其在高功率锂离子电池中的应用。

为了克服LTO的缺陷,目前主要通过材料纳米化、掺杂、复合(引入第二导电相)3种方法来改善LTO的导电性,以达到提高其倍率性能的目的。人们一般采用碳包覆和金属离子掺杂的方法来增大材料与电解液的接触面积以提高材料的电子导电性和低的锂离子扩散系数^[4]。通过对材料形貌的调整和颗粒尺寸大小的控制,来改善其电化学性能,从而提高电池的倍率性能^[5-9]。使用掺杂手段可以提高LTO的本征导电性(电子电导率和Li⁺扩散系数)。但是,这种方法无法改变LTO颗粒之间的电子电导率。与之相反,通过复合手段可以提高LTO颗粒之间的电子电导率,但无法改变LTO的本征导电性。而通过材料纳米化的方法既不能改变LTO的本征

收稿日期:2016-08-29; 修回日期:2017-03-07

基金项目:青海省国际合作项目(2014-HZ-816); 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室开放基金项目(KF201513); 青海省“昆仑学者”计划项目

作者简介:程禹(1991-),男,硕士生;王刚(1963-),男,博士,教授,主要从事化工新材料方面的研究,通讯联系人, wanggang5208@163.com。

导电性,也不能改变 LTO 颗粒之间的电子电导率,这种方法是缩短 Li^+ 和电子的传输路径的方式来提高 LTO 的导电性的。

因此,综合使用以上 3 种方法,通过它们的协同作用,将会更好地改善 LTO 的导电性,从而提升电池的倍率性能。

1 材料纳米化

纳米材料具有与体相块体材料不同的结构特征和表面特性,作为锂离子电池电极材料表现出明显的优势,主要体现在以下 5 个方面:①纳米材料相对于块体材料,反应活性高;②材料粒度微小,有利于锂离子在其中的脱嵌;③比表面积大, Li^+ 在嵌脱锂时的界面反应位点多;④纳米材料的高空隙率为有机溶剂分子的迁移提供了自由空间,同时也给锂离子的嵌入/脱出提供了大量的空间;⑤纳米材料还具有更强的结构柔韧性,有效缓解非碳基负极材料的体积膨胀,提高了材料的循环性能。

因此,将 LTO 材料纳米化对提高电池的倍率性能十分有利。但是,纳米 LTO 材料有以下 4 个问题:①低振实密度;②结晶性差,导致电池的首次库伦效率低;③在电池循环过程中,纳米颗粒易于团聚,导致电池容量衰减;④纳米材料会从负极释放到正极,导致电池容量衰减。

为了克服以上问题,人们进行了多种实验尝试,制备了 LTO 纳米管、LTO 纳米片、介孔 LTO 纳米球、LTO 纳米颗粒等。Shen 等^[10]首次采用无模板法合成了直接在钛片上生长的 LTO 纳米线阵列,并通过氢化反应引入了 Ti^{3+} 位点,增强了材料的电子电导率。该材料(H-LTO NW)即使在 30 C 时,容量仍有 121 mAh/g;在 5 C 下,100 次循环后容量仅损失 5%,表现出良好的倍率性能和优异的循环稳定性。Shen 等^[11]使用脉冲式超临界流反应器,一步合成法制备了粒径可控的 LTO 纳米材料(2 ~ 20 nm)。电化学测试表明,当材料的粒径为 9 nm 时拥有更好的倍率性能和循环性能。1 C 下循环,容量基本保持在 160 mAh/g,500 次循环也没有明显衰减。

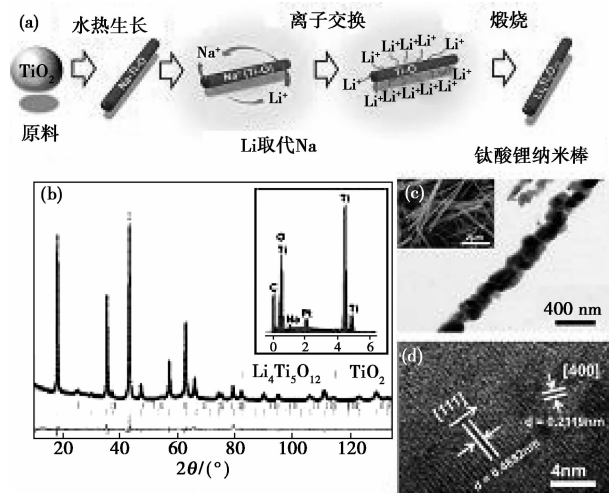
Wang 等^[12]采用一个简单的低温(60℃)溶液合成方法制备了纳米片结构的钛酸锂材料。恒流充放电测试结果表明,在 10 C 下,100 次循环后,该样品的放电容量仍保持为 148.9 mAh/g,具有良好的倍率性能和循环稳定性。本课题组^[13]以 P25 为钛源,一水氢氧化锂为锂源,采用溶剂热法制备了钛酸锂纳米颗粒。3 C 时首次放电比容量为 107 mAh/g,

100 次循环后,比容量仍达到 70 mAh/g,平均每次循环衰减率小于 0.35%,展现出较好的大倍率充放电性能和循环稳定性。

2 掺杂改性

掺杂主要是通过 Li、Ti 和 O 位置上引入不同的金属离子,来改变锂离子的传输通道。为了提高 LTO 的电子电导率, Zr^{4+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Al^{3+} 、 Nb^{5+} 、 V^{5+} 、 Ta^{5+} 和 Cr^{3+} 等掺杂都已被使用。 Zr^{4+} 、 Mg^{2+} 、 Nb^{5+} 、 V^{5+} 和 Cr^{3+} 掺杂已被证明可以提高 Li^+ 的扩散系数。

Lin 等^[14]通过以 Li_2CO_3 、 TiO_2 和 NiO 为原料,球磨 0.5 h 后,在空气气氛下 800℃ 煅烧 4 h,合成了用 Ni^{2+} 掺杂的 $\text{Li}_{4-2x}\text{Ni}_{3x}\text{Ti}_{5-x}\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.25$) 材料。在 1.0 ~ 2.5 V(vs. Li/Li^+) 电压范围内,5 C 倍率下以 $\text{Li}_{3.9}\text{Ni}_{0.15}\text{Ti}_{4.95}\text{O}_{12}$ 为负极材料的电池容量高达 72 mAh/g。Song 等^[15]采用水热法和离子交换技术制备了一种定制氧框架的钛酸锂纳米棒材料。如图 1 所示^[33]。0.1 C 下,容量保持在 160 mAh/g 左右,50 次循环基本不衰减。



(a) $\text{Na}_x\text{Li}_{4-x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 纳米棒的制备流程示意图, $\text{Na}_x\text{Li}_{4-x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 纳米棒的结构表征; (b) Rietveld 法计算的 $\text{Na}_x\text{Li}_{4-x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 纳米棒的 X 射线衍射图, 内插图: $\text{Na}_x\text{Li}_{4-x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 纳米棒的 EDS 图 (PT 信号来自导电剂); (c) $\text{Na}_x\text{Li}_{4-x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 纳米棒的低分辨率 TEM 照片, 插图: $\text{Na}_x\text{Li}_{4-x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 纳米棒形貌的 SEM 照片; (d) $\text{Na}_x\text{Li}_{4-x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 纳米棒的高分辨率 TEM 图像

图 1 $\text{Na}_x\text{Li}_{4-x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 纳米棒的制备及结构表征

Lin 等^[16]通过固相法合成了用 Fe^{2+} 掺杂的 $\text{Li}_{3.8}\text{Fe}_{0.3}\text{Ti}_{4.9}\text{O}_{12}/\text{MWCNT}$ 材料,以该复合材料制备的电池的工作电压比纯粹以 LTO 为负极材料的电池低 8.9 mV。在 1.0 ~ 2.5 V(vs. Li/Li^+) 电压范围

内, 10 C 倍率下, 在 200 次循环后容量出人意外地保持了 117%, 高达 106 mAh/g。Lin 等^[17] 通过以 Li_2CO_3 、 TiO_2 和 CoO 为原料, 球磨 2 h 后, 在空气气氛下 800°C 煅烧 4 h, 合成了用 Co^{2+} 掺杂的 $\text{Li}_{4-2x}\text{Co}_{3x}\text{Ti}_{5-x}\text{O}_{12}$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.25, 0.35, 0.5$) 材料。 Co^{2+} 掺杂使材料的晶格参数增大且 Co^{2+} 中有 3d 自由电子, 因此提高了电子电导率和 Li^+ 扩散系数。Lin 等^[18] 通过以 Li_2CO_3 、 TiO_2 和 CuO 为原料, 球磨 4 h 后, 在空气气氛下 800°C 煅烧 4 h, 合成了用 Cu^{2+} 掺杂的 $\text{Li}_{3.33}\text{Cu}_{1.005}\text{Ti}_{4.665}\text{O}_{12}/\text{CuO}$ 材料。 Cu^{2+} 掺杂增大了材料的晶格参数, 同时, Cu^{2+} 中有自由的 3d 电子, 因此提高了材料的电子电导率和 Li^+ 扩散系数。

3 复合材料

Li 等^[19] 采用一种简易、绿色的方法, 以乙二醇钛为模板和钛源合成了大比表面 ($166 \text{ m}^2/\text{g}$) 的 $\text{Au}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 介孔球材料。如图 2 所示^[19]。0.5 C 和 1 C 时首次放电比容量分别为 175.0、154.1 mAh/g, 100 次循环之后, 容量仍保持为 158.3、149.2 mAh/g。

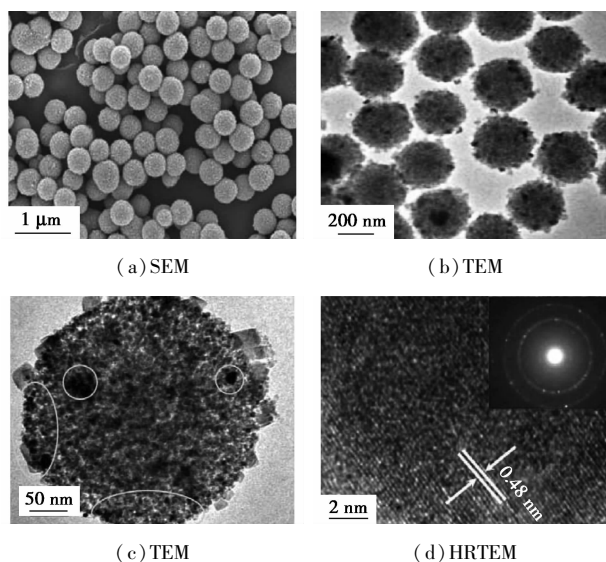


图2 金/钛酸锂介孔球的图像

Shen 等^[20] 采用纳米浇铸技术, 以多孔碳材料 CMK-3 为硬模板, 合成了具有介孔结构的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 复合材料。相对于块状的钛酸锂材料, 该复合材料的电化学性能得到了极大地提高, 表现出优异的倍率性能 (80 C 时可逆比容量为 73.4 mAh/g) 和显著增强的循环性能 (20 C 大倍率下, 1 000 次循环后, 比容量仅损失 5.6%)。这是由于复合材料具有很好的导电性和开放的通道, 降低了锂离子和电子的传输扩散阻抗, 有利于锂离子的快速传输。

Wang 等^[21] 首次采用一步水热法合成了金红石- TiO_2 包覆的钛酸锂纳米片。系统研究了不同的 Li/Ti 比例和热处理温度对材料电化学性能的影响。实验表明, 钛酸锂的纯度很大程度上取决于 Li/Ti 比例; 不同的热处理温度影响金红石- TiO_2 包覆层的厚度, 热处理温度越高, 厚度越大。Shen 等^[22] 使用乙酰丙酮氧钛作为钛源和单一的碳源合成了具有核壳结构的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{carbon}$ 材料。该复合材料表现出优异的电化学性能, 在 10 C (1.75 A/g) 的大倍率下进行循环测试, 1 000 次循环后容量约为初始容量的 95%。Choi 等^[23] 结合静电纺丝技术, 水热法和热处理手段成功制备了钛酸锂-活性炭 (LTO-AC) 混合纳米管材料。如图 3 所示^[23]。以该材料为电极制备电池-超级电容器, 在 100、500、1 000、2 000、4 000 mA/g 电流密度下, 容量分别为 128、107、104、92、84 mAh/g。

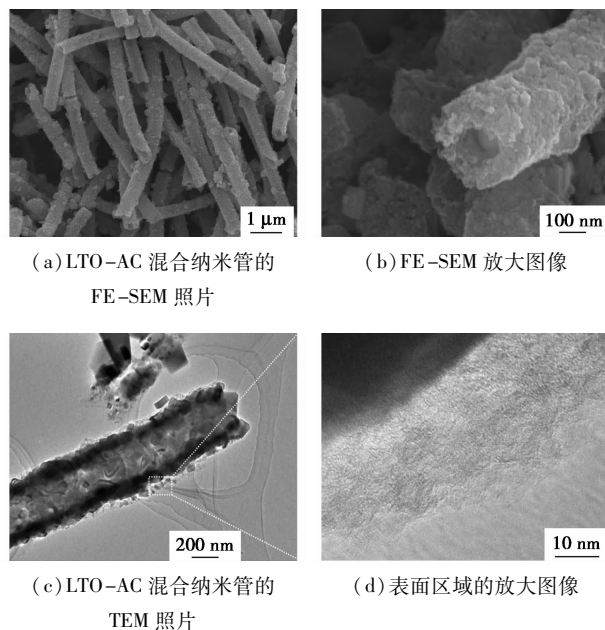


图3 LTO-AC 混合纳米管的形貌

Nugroho 等^[24] 采用超临界醇法合成了碳包覆的分层介孔钛酸锂 (LTO) 微球材料。该方法无需使用任何结构导向剂和模板。研究了不同溶剂 (甲醇、乙醇、异丙醇) 对材料电化学性能的影响。该材料在 10、20、30、50 C 下的放电比容量分别为 116.9、93.5、60.8、40.2 mAh/g。Jiang 等^[25] 以乙二醇为溶剂和钛酸四丁酯为钛源, 采用溶剂热法制备了 (011) 面暴露的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{TiO}_2$ 中空球材料。图 4 为中空球的制备示意图^[25]。尖晶石钛酸锂中沿 [011] 方向有大量的孔道, 有利于锂离子的快速扩散。该中空球材料表现出很好的电化学性能, 在

4 A/g 电流密度下,100 次循环后容量仍保持为 110 mAh/g。这归功于材料独特的形貌和优先暴露的晶面以及中空结构。

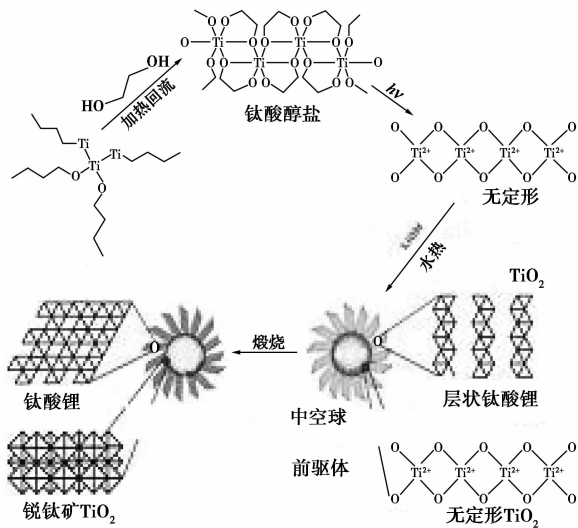


图 4 钛酸锂/二氧化钛中空球的制备示意图

Liu 等^[26]通过一种简单的模板路线合成了自支撑的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -C 纳米管阵列材料。由于碳存在于碳酸锂纳米管的内部和外部,从而增强了材料的电子电导率。他们以该材料为负极制备了可弯曲的锂离子电池,电池拥有大倍率性能和长循环寿命。30、60、100 C 下,比容量分别为 135、105、80 mAh/g。Yi 等^[27]采用溶剂热法制备了 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ - TiO_2 纳米片和纳米管复合材料。复合材料上原位生成的金红石 TiO_2 降低了电极极化,相比于纯粹的钛酸锂材料,复合材料拥有更快的锂离子嵌入/脱出速率和更低的电荷转移电阻。研究了不同 Li/Ti 比例对材料电化学性能的影响,当 Li/Ti 比例分别为 3.8:5、4.0:5 (纯钛酸锂)、4.5:5 时,10 C 下 200 次循环后,电池的比容量分别为 96、71、79 mAh/g。

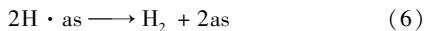
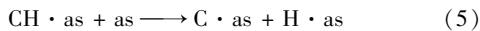
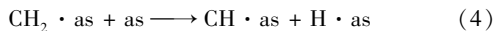
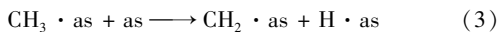
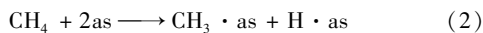
4 展望

LTO 作为高倍率锂离子电池负极材料极具应用前景,经过对其改性,已经取得了长足的进步,但是由于其本身导电性较差,理论比容量较低,还无法应用到大功率的设备上。此外,近些年的方法大都太过复杂,生产成本较高。这就要求研究人员一方面要加强物理、材料、电化学等学科的交叉,利用掺杂、复合、纳米化等手段来制备高导电性的 LTO,同时研究新方法、新工艺,着眼于高倍率、低电压、安全性良好的锂离子电池,从而实现 LTO 基负极材料理论和应用上的突破。LTO 基负极材料未来的研究方向是

开发高比容量同时具备高倍率性能的复合材料,充分发挥 LTO 的优势及其他复合材料的优点,以期能在大功率设备上实现应用突破。

参考文献

- [1] Armand M, Tarascon J. Building better batteries [J]. *Nature*, 2008, 451(7179): 652-657.
- [2] Yi T, Jiang L, Shu J, et al. Recent development and application of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as anode material of lithium ion battery [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2010, 71(9): 1236-1242.
- [3] Pang W K, Peterson V K, Sharma N, et al. Lithium migration in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ studied using in situ neutron powder diffraction [J]. *Chemistry of Materials*, 2014, 26(7): 2318-2326.
- [4] 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]. *Journal of Power Sources*, 2007, 174(2): 1109-1112.
- [5] Kubiak P, Fr O Schl T, Sing H U N, et al. TiO_2 anatase nanoparticle networks: Synthesis, structure, and electrochemical performance [J]. *Small*, 2011, 7(12): 1690-1696.
- [6] Liu S, Jia H, Han L, et al. Nanosheet-constructed porous TiO_2 -B for advanced lithium ion batteries [J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(24): 3201-3204.
- [7] Jiang Y, Wang K, Guo X, et al. Mesoporous titania rods as an anode material for high performance lithium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 214: 298-302.
- [8] Chen J, Yang L, Fang S, et al. Synthesis of sawtooth-like $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanosheets as anode materials for Li-ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(22): 6596-6600.
- [9] Hao X, Bartlett B M. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Nanocrystals synthesized by carbon templating from solution precursors yield high performance thin film Li-ion battery electrodes [J]. *Advanced Energy Materials*, 2013, 3(6): 753-761.
- [10] Shen L, Uchaker E, Zhang X, et al. Hydrogenated $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanowire arrays for high rate lithium ion batteries [J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(48): 6502-6506.
- [11] Shen Y, Eltzholtz J R, Iversen B B. Controlling size, crystallinity, and electrochemical performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanocrystals [J]. *Chemistry of Materials*, 2013, 25(24): 5023-5030.
- [12] Wang J, Wang B, Cao J, et al. Facile solution-based synthesis of spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanosheets and the application in lithium ion Batteries [J]. *Solid State Ionics*, 2014, 268: 131-134.
- [13] 王亚萍, 南辉, 杨盼, 等. 钛酸锂纳米颗粒的可控制备及其电化学性能研究 [J]. *陶瓷学报*, 2015, 36(6): 578-582.
- [14] Lin C, Lai M O, Lu L, et al. Structure and high rate performance of Ni^{2+} doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ for lithium ion battery [J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 244: 272-279.
- [15] Song K, Seo D, Jo M R, et al. Tailored oxygen framework of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanorods for high-power Li ion battery [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2014, 5(8): 1368-1373.



式中, as 指金属催化剂上的活性位点 (active site); $\text{H} \cdot \text{as}$ 指吸附在催化剂活性位点的 H 原子; $\text{CH}_3 \cdot \text{as}$ 指吸附在活性位点上的甲基; CH_4 第一个 C—H 键断裂是甲烷裂解成碳和氢气的关键控制过程。

张志^[5]通过假定甲烷裂解机理,并借助于吸附、脱附以及表面反应速率的规律推导出速率方程并证实了甲烷在 $40\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上的裂解反应中第一步脱氢速率是关键控制步骤。

2 催化剂的选择

2.1 活性组分

催化剂中活性金属是催化剂的核心,是催化反应的场所,甲烷分子在此活化,并逐步脱去氢原子,产生的碳也通过活性金属进行迁移、沉积。甲烷催化裂解反应的催化剂主要以贵金属及过渡金属为主,贵金属催化剂稳定性较高,不易腐蚀、积碳等,而过渡金属催化效率高,成本低。

单金属催化剂往往活性不高,容易失活,掺杂金

属助剂后,多金属组分之间发生相互作用,有利于金属在载体表面分散,加快碳的迁移,防止其烧结、团聚,提高催化剂的稳定性、活性、寿命等。Hitoshi 等^[6]研究了 $\text{M}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂和钯合金 $\text{Pd}-\text{M}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂催化甲烷裂解的效果,各催化剂生成的氢气量如表 2 和表 3。

表 2 在 973 K 下 $\text{M}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂产氢量

(H ₂ /M, mol/mol)				
催化剂	Pd/Al ₂ O ₃	Ni/Al ₂ O ₃	Co/Al ₂ O ₃	Fe/Al ₂ O ₃
氢产量	906	0.1	0.3	0.3

表 3 Pd-M/Al₂O₃ 催化剂产氢量

(H ₂ /M, mol/mol)					
催化剂	反应温度/K	产氢量	催化剂	反应温度/K	产氢量
Pd-Ni/Al ₂ O ₃	973	20597	Pd-Fe/Al ₂ O ₃	973	4476
Pd-Co/Al ₂ O ₃	973	10626	Pd-Cu/Al ₂ O ₃	973	544
Pd-Rh/Al ₂ O ₃	973	6268	Pd-Ag/Al ₂ O ₃	973	38

结果表明, Pd/Al₂O₃ 催化甲烷裂解初始活性远远高于 Fe、Co、Ni/Al₂O₃ 催化剂,甲烷转化率达到 15%, 270 min 后,甲烷转化率 < 1%, 而 Fe、Co、Ni/

merican Chemical Society, 2012, 134(18): 7874 - 7879.

- (上接第 24 页)
- [16] Lin C, Fan X, Xin Y, *et al.* Li₄Ti₅O₁₂-based anode materials with low working potentials, high rate capabilities and high cyclability for high-power lithium-ion batteries: A synergistic effect of doping, incorporating a conductive phase and reducing the particle size[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(26): 9982 - 9993.
- [17] Lin C, Lai M O, Lu L, *et al.* Spinel Li_{4-2x}Co_{3x}Ti_{5-x}O₁₂ (0 ≤ x ≤ 0.5) for lithium-ion batteries: Crystal structures, material properties, and battery performances[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(26): 14246 - 14255.
- [18] Lin C, Lai M O, Zhou H, *et al.* Li_{3.33}Cu_{1.005}Ti_{4.665}O₁₂/CuO composite with P4332 space group for Li-ion batteries: Synergistic effect of substituting and compositing[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(59): 31196 - 31200.
- [19] Li C C, Li Q H, Chen L B, *et al.* A facile titanium glycolate precursor route to mesoporous Au/Li₄Ti₅O₁₂ spheres for high-rate lithium-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(3): 1233 - 1238.
- [20] Shen L, Zhang X, Uchaker E, *et al.* Li₄Ti₅O₁₂ nanoparticles embedded in a mesoporous carbon matrix as a superior anode material for high rate lithium ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2012, 2(6): 691 - 698.
- [21] Wang Y, Gu L, Guo Y, *et al.* Rutile-TiO₂ nanocoating for a high-rate Li₄Ti₅O₁₂ anode of a lithium-ion battery[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(18): 7874 - 7879.
- [22] Shen L, Li H, Uchaker E, *et al.* General strategy for designing core-shell nanostructured materials for high-power lithium ion batteries [J]. *Nano Letters*, 2012, 12(11): 5673 - 5678.
- [23] Choi H S, Im J H, Kim T, *et al.* Advanced energy storage device: A hybrid BatCap system consisting of battery-supercapacitor hybrid electrodes based on Li₄Ti₅O₁₂-activated-carbon hybrid nanotubes [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(33): 16986 - 16993.
- [24] Nugroho A, Chung K Y, Kim J. A facile supercritical alcohol route for synthesizing carbon coated hierarchically mesoporous Li₄Ti₅O₁₂ microspheres[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 118(1): 183 - 193.
- [25] Jiang Y, Wang K, Wu X, *et al.* Li₄Ti₅O₁₂/TiO₂ hollow spheres composed nanoflakes with preferentially exposed Li₄Ti₅O₁₂ (011) facets for high-rate lithium ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(22): 19791 - 19796.
- [26] Liu J, Song K, van Aken P A, *et al.* Self-supported Li₄Ti₅O₁₂-C nanotube arrays as high-rate and long-life anode materials for flexible Li-ion batteries[J]. *Nano letters*, 2014, 14(5): 2597 - 2603.
- [27] Yi T, Fang Z, Xie Y, *et al.* Rapid charge-discharge property of Li₄Ti₅O₁₂-TiO₂ nanosheet and nanotube composites as anode material for power lithium-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(22): 20205 - 20213. ■