

X-선 흡수실험 및 제일원리계산을 통한 Cr-doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 미세구조 및 전자구조 해석

송한나 · 김형선[†] · 조병원[†] · 김용태*

부산대학교 기계공학부 에너지시스템전공, [†]한국과학기술연구원 이차전지센터

(2011년 1월 17일 접수: 2011년 1월 26일 채택)

Analyses on Fine Structure and Electronic Structure of Cr-doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ by Using X-ray Absorption Spectroscopy and First Principle Calculation

Hannah Song, Hyung Sun Kim[†], Byung Won Cho[†], and Yong-Tae Kim*

Division of Energy Systems, School of Mechanical Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

[†]Advanced Battery Center, Korea Institute of Science & Technology, Seoul 136-791, Korea

(Received January 17, 2011 : Accepted January 26, 2011)

초 록

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 는 우수한 안정성으로 고출력 배터리의 음극 물질로 주목받고 있다. 그러나 절연체로서 전도도의 개선이 필요한 상황으로 다양한 방법이 시도되고 있다. 본 연구에서는 Cr 도핑을 통해서 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 전도도 향상을 목표로 하였으며, X-선 흡수 실험 및 FEFF 8.4 코드를 이용한 제일원리 계산을 통해서 도핑에 의한 미세 구조 및 전자 구조의 변화를 분석하였다. Cr 도핑은 페르미 레벨을 Cr d 밴드의 중심에 위치시켜 전도성을 향상시켰으며, Ti d 밴드의 전자밀도를 높여 XANES pre-edge 및 White line의 변화를 야기했다.

Abstract : $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ has been considered a potential material for high power lithium batteries. Since $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ is however an insulator having a broad band gap, various methods have been employed to improve the conductivity. In this study, we have investigated the change of fine structure and electronic structure by Cr doping using X-ray absorption spectroscopy and First Principle Calculation. Doping with Cr, we could obtain an enhanced electronic conductivity by locating the Fermi level at the center position of Cr d-band and identify the change of XANES pre-edge and white line peak due to the increase of electron density of Ti d-band.

Keywords : Lithium secondary batteries, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, Anode, XANES, EXAFS, LDOS

1. 서 론

입방정 스피넬 구조의 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (이하 LTO)는 우수한 구조 안정성과 충·방전 가역성으로 인해 고출력 리튬 배터리에서 그래파이트 전극의 대안으로 주목 받고 있

다.^{1,2)} 그러나 LTO에서 가전자대(Valence band)를 형성하는 주된 성분인 O 2p 밴드와 전도대(Conduction band)를 구성하는 Ti 3d t_{2g} 밴드 사이에 2 eV 이상의 갭이 존재하는 전형적인 부도체로 향상된 Rate capability를 얻기 위해서는 전자전도도의 개선이 요구된다.³⁾ 이를 위해 LTO 입자를 나노 사이즈화 하는 방법,⁴⁾ 전도성 물질과의 복합화(Composite)를 통한 방법,⁵⁻⁹⁾ 다양한 금속

*E-mail: yongtae@pusan.ac.kr

양이온들을 도핑하는 방법¹⁰⁻¹⁴) 등이 제시되고 있으나 가장 본질적인 전도도 개선방법은 물질의 전자구조 자체에 변화를 주는 도핑 방법이라고 할 수 있다. 도핑에 의한 전자구조 변화는 제일원리계산을 통해 이미 보고되었으나¹⁵) 이러한 변화를 조래한 근본 원인인 격자 내 미세구조와의 연관성 측면에서는 연구가 더 필요한 상황이다.

본 연구에서는 LTO에 Cr을 도핑했을 때 나타나는 미세구조 및 이에 따른 전자구조의 변화를 싱크로트론 빔을 이용한 X선 흡수실험과 제일원리계산을 통해 고찰하였다. 미세구조를 조사하기 위해 포항 방사광 가속기 (Pohang light source, PLS)를 이용한 광범위 X선 흡수 미세구조 (Extended X-ray absorption fine structure, EXAFS) 해석을 실시하였으며, 이때 동시에 얻어지는 X선 흡수끝머리 부근 미세구조(X-ray absorption near-edge structure, XANES) 해석을 통해 전자구조의 비점유상태(Unoccupied state)를 확인하였다. 이러한 비점유상태 및 국소전자상태밀도(Local Density of State, LDOS)는 Self-consistent-field(SCF) real-space multiple-scattering (RSMS) 이론에 기반한 FEFF 8.4 코드(All electron method 중 Korringa-Kohn-Rostoker(KKR)-Green function method로 분류할 수 있음)를 이용하여 계산되었다. X선 흡수에 따른 광전자의 전이상태 계산을 통해 흡수 스펙트럼을 시뮬레이션 하기 위해서는 코어 전자의 포텐셜을 정확히 계산해야 하므로 응집물질의 전자구조 해석을 위해 광범위하게 사용되는 Pseudopotential method는 적합하지 않다. 본 코드는 복소평면에서 그린함수를 풀어 얻어진 해를 점유상태의 페르미 레벨까지 적분하여 LDOS를 구하며, 페르미 황금률(Fermi's golden rule)에 지배되는 X선 광전자의 종상태(Final state) 계산을 통해 XANES 스펙트럼을 모사한다.¹⁶) 이러한 X선 흡수실험과 제일원리계산을 통해 최종적으로 도핑에 의한 미세구조 및 전자구조의 변화와 상호간의 연관성에 대해 고찰하였다.

2. 실험

LiOH·H₂O (Sigma-Aldrich, USA)를 증류수에 녹이고, TiO₂ (Aldrich, Canada)와 Cr(NO₃)₃·9H₂O (Sigma-Aldrich, USA)를 첨가하여, 350 RPM으로 교반한 후 물을 증발시켰다. 진공 오븐에서 건조시킨 파우더를 800°C에서 12시간동안 열처리하여 Li₄Ti_{5-x}Cr_xO₁₂ (x = 0, 0.5)를 합성하였다. 합성된 LTO의 XANES/EXAFS 데이터는 포항 가속기 연구소의 7C1 XAFS II 빔라인에서 측정하였다. 샘플은 스카치 테이프를 이용하여 고정하였으며 빔에 45도 각도로 기울여서 Transmission 모드와 Fluorescence 모드의 데이터를 얻었고, Iffefit 프로그램을 사용하여 Transmission 데이터의 분석을 진행하였다. 흡수 스펙트럼의 백그라운드를 제거하고 Normalization을 통해

XANES 스펙트럼을 얻었으며, EXAFS 진동의 감폭을 보상하기 위해 k-weight을 3으로 설정하였다. k space의 범위는 2.5~9.5로 설정하고 R space로 푸리에 변환하여 Fitting을 통해 원자간 결합 길이를 구하였다. 전자 구조 해석을 위해 FEFF 8.4 코드를 이용하여 XANES와 LDOS의 계산을 수행하였다. Space group 및 격자 상수, Wick-off position, Cluster size등을 입력한 후 Atom 파일을 실행시키고, 경로를 알맞게 수정하여 FEFF 입력 파일을 작성하였다. 페르미 에너지와 Charge transfer의 계산을 위해 SCF card를 사용하였고, FMS card를 통해 Full multi scattering을 고려하였으며, EXCHANGE card를 통해 Hedin-Lundqvist 모델로 Self-energy를 계산할 수 있도록 설정하였다. 각 원자의 potential 및 LDOS 계산시에는 프로그램의 최대치인 주변의 87개 원자를 이용하여 계산을 하였으며 SCF의 loop 횟수도 최대치인 30회로 설정하여 페르미 레벨이 수렴할 때까지 계산을 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 Li₄Ti_{5-x}Cr_xO₁₂ (x = 0, 0.5)의 Ti K-edge XANES 스펙트럼을 보여준다. XANES의 주 피크로부터 약 20 eV 앞에 나타나는 Pre-edge 피크는 흡수원자의 산화 상태와 국부 구조에 매우 민감한 영역으로, 비어있는 Bound state로의 전자 전이에 의해 형성되는 피크이다. 전자 전이는 쌍극자 선택 규칙(Dipole selection rule)에 따라 일어나는 것이 정상이지만, LTO의 경우 Ti-O 결합이 Distortion이 있는 팔면체 구조를 가지고 있기 때문에¹⁷) O원자의 2p 오비탈과 Ti 3d 오비탈의 혼성화(Hybridization)가 일어난다. 이로 인해 Ti 1s에서 3d로의 쌍극자 금지 전이(Dipole forbidden transition)가 일어나 Fig. 1과 같은 Pre-edge 피크가 형성된 것이다.¹⁸) LTO와 Cr이 도핑된 LTO의 XANES를 살펴보면 Cr의 도핑에 의해서

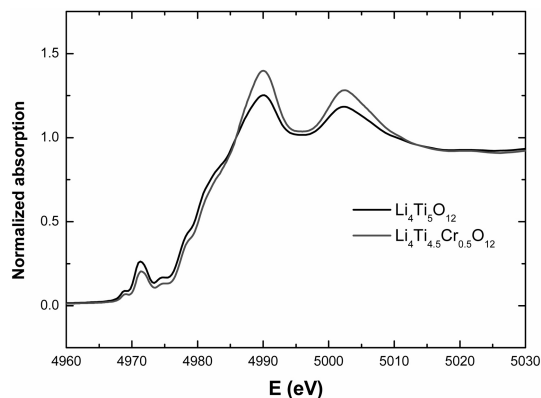


Fig. 1. XANES spectra of Ti K-edge.

Pre-edge 피크가 작아지고 White line의 강도는 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이것은 M. Venkateswarlu *et al.* 이 진행한 LTO 충전 중의 in-situ X-선 흡수 실험의 결과와 유사하다. M. Venkateswarlu *et al.*은 충전 중에 Li⁺이온과 8a 사면체 자리에 있던 Li⁺가 16c 팔면체 자리로 이동하면서 Ti의 산화 상태가 변하지만 스피넬 구조를 유지하기 때문에 구조적 변화는 없다고 주장하였으나,¹⁹⁾ K. Ariyoshi *et al.*은 XRD 분석을 통해 LTO가 충전이 되면 암염 구조로 변하면서 Distortion이 줄어든다고 밝혔다.²⁰⁾ 즉 Ti의 산화상태와 구조가 모두 변화했다고 볼 수 있는 것이다.

Y.K. Sun *et al.*은 XRD 분석을 통해 Li[Li_{(1-x)/3}Cr_xTi_{(5-2x)/3}]O₄에서 Cr의 양을 증가시킴에 따라서 격자 상수가 감소한다고 밝힌 바 있다.²¹⁾ 우리는 Cr 도핑으로 인한 보다 미세적인 구조 변화를 살펴보기 위해 EXAFS 분석을 진행하였다. Fig. 2와 Table 1에 EXAFS 스펙트럼과 Fitting을 통하여 Li₄Ti_{5-x}Cr_xO₁₂ (x=0, 0.5)의 원자간 결합 길이를 구한 결과를 나타내었다. Fitting한 결과 LTO의 16d 팔면체자리에 Cr을 도핑함에 따라 Ti-O의 결

합 길이가 증가하고 Ti-Ti 금속간의 결합 길이가 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 경향 역시 LTO의 충전 시의 현상과 유사하지만,¹⁹⁾ Li⁺이온의 삽입에 의해 결합 길이가 변화하는 충전의 경우와 달리, 양이온의 삽입 없이 Cr의 도핑만으로도 결합 길이가 이처럼 변화한다는 것은 매우 흥미로운 결과이다. 또한 물질의 Disorder 특성을 나타내는 Debye-Waller 인자(σ^2)가 도핑시에 더욱 줄어드는 것을 확인할 수 있었다. 즉 Cr 도핑에 따라서 구조적인 안정성이 향상되어 전지의 Rate capability 등의 성능 개선에 영향이 있을 것으로 사료된다.

이러한 결합 길이 변화의 원인을 전자 구조를 통해 알아보기 위해 FEFF 8.4 코드를 통해서 LDOS와 XANES를 계산하여 시뮬레이션하였다. Fig. 3에 LTO의 LDOS, Fig. 4에 Cr을 도핑한 LTO의 LDOS 그래프를 나타내었다. LTO는 Ti 3d와 O 2p 간의 약 2eV의 gap이 존재하여 절연체의 특성이 나타났다. Cr을 도핑한 경우에는 Cr의 3d 밴드가 Ti의 3d 밴드보다 약간 밑에 존재하며 두 밴드

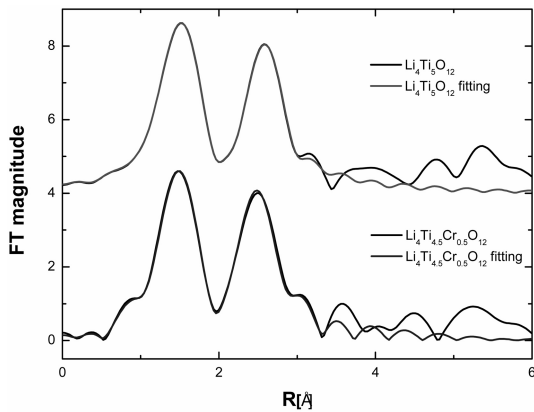


Fig. 2. Fourier transformed spectra of Ti K-edge.

Table 1. Structural parameters by fitting Ti K-edge EXAFS spectra

Ti-O			
Sample	CN	R/Å	$\sigma^2/\text{Å}^2$
Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	6	1.892048	0.010055
Li ₄ Ti _{4.5} Cr _{0.5} O ₁₂	6	1.947600	0.008752
Ti-Ti			
Sample	CN	R/Å	$\sigma^2/\text{Å}^2$
Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	5	2.981663	0.012995
Li ₄ Ti _{4.5} Cr _{0.5} O ₁₂	4.5	2.961763	0.009563

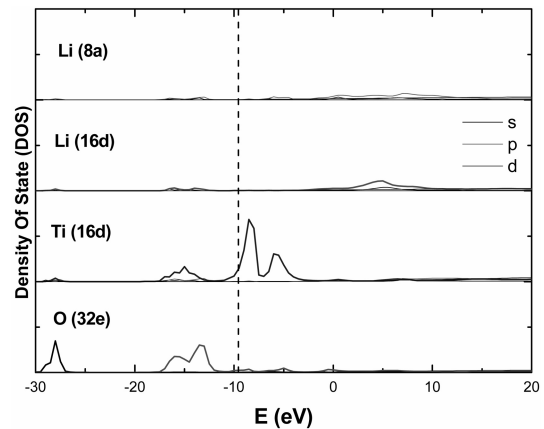


Fig. 3. Local density of states of Li₄Ti₅O₁₂.

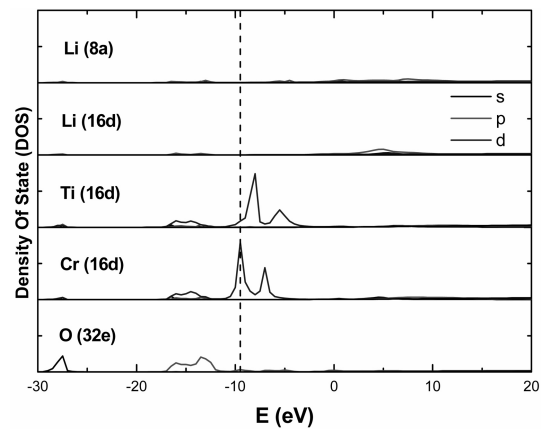


Fig. 4. Local density of states of Li₄Ti_{4.5}Cr_{0.5}O₁₂.

간의 중첩으로 인해 gap이 존재하지 않았다. Cr 3d 밴드를 가로질러 페르미 레벨 (점선으로 표시)이 형성된 것을 볼 때 Cr 3d 밴드의 일부가 점유상태(Occupied state)인 것을 알 수 있다. 즉, 가전자대와 전도대가 연결되어있는 도체의 전자구조를 갖는 것으로 Cr 3d 밴드의 전자가 Ti 3d 밴드로 이동할 수 있는 가능성이 있으며 그럴 경우 Cr이 일종의 Donor 역할을 통해 전자 전도도를 향상시킬 수 있다.¹⁵⁾ Table 2와 Table 3에 LDOS 계산을 통해 구한 각 오비탈의 전자 밀도와 Charge transfer(q_i)값 및 페르미 레벨을 나타내었다. 여기서 페르미 레벨은 XANES 스펙트라의 흡수단 에너지인 E_0 값을 0으로 환산한 것을 기준으로 계산된 값이다.

Table 2와 Table 3을 비교하면 Ti의 d 오비탈과 O의 p 오비탈의 전자 밀도가 가장 많이 변한 것을 알 수 있다. Cr 도핑에 의해서 금속간의 결합 길이가 감소하였으며, Ti와 Cr의 d 밴드 간의 상호작용이 커져 Ti 3d 밴드의 전자 밀도가 증가하였고, O의 p 오비탈은 Ti의 d 오비탈과 상호작용이 줄어들어 전자 밀도가 감소하였다. Ti의 d 오비탈의 전자 밀도 증가로 인해 자유 전자의 캐리어 농도가 증가하여 페르미 레벨이 전도대 쪽으로 높아졌다. 결국 이 두 오비탈의 전자 밀도 변화에 의해서 앞서 주목했던 원자간 결합 길이의 변화 및 XANES 스펙트라의 변화가 이루어졌다고 볼 수 있다. XANES 스펙트라를 해석하는데 있어서 한가지 주의해야 할 부분은 Ti의 전자 밀도가 증가하였음에도 불구하고 흡수단의 에너지가 오히려 고에너지 쪽으로 이동한 것처럼 보인다는 것이다. 그러나 흡수단 부근의 Absorption intensity에 큰 영향을

Table 2. The electron occupied states for s, p, d, and f and the calculated charge transfer of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

Element	s	p	d	f	q_i	Fermi level (eV)
Li-tet	2.241	0.507	0.051	0.000	+0.196	-9.557
Li-oct	2.216	0.525	0	0.000	+0.220	
Ti	0.380	6.638	2.374	0.000	+0.611	
O	1.852	4.468	0.000	0.000	-0.322	

Table 3. The electron occupied states for s, p, d, and f and the calculated charge transfer of $\text{Li}_4\text{Ti}_{4.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_{12}$

Element	s	p	d	f	q_i	Fermi level (eV)
Li-tet	2.245	0.515	0.049	0.000	+0.190	-9.480
Li-oct	2.219	0.532	0.034	0.000	+0.214	
Ti	0.384	6.641	2.384	0.000	+0.590	
Cr	0.436	6.705	4.492	0.000	+0.374	
O	1.850	4.455	0.000	0.000	-0.304	

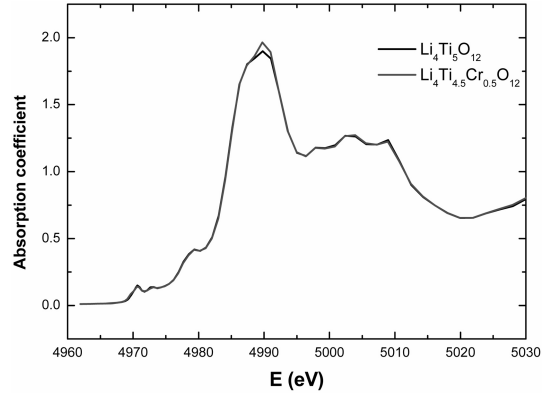


Fig. 5. XANES calculations with FEFF 8.4 code.

미치는 것이 Ti와 O 사이에 일어나는 전하이동, 즉 리간드-금속 전하이동(Ligand-Metal Charge Transfer, LMCT)으로, 도핑으로 인해 Ti의 전하이동도가 증가하였음에도 불구하고 늘어난 Ti-O 결합 거리를 통해 유추할 수 있는 공유결합성의 감소로 인해 LMCT의 영향이 크게 줄어 걸보기로는 이와 같이 상반되는 결과가 얻어진 것으로 생각된다.

Cr 도핑에 의해서 Ti d 오비탈의 전자 밀도가 상승하면 Ti와 O의 공유결합 특성이 낮아지게 된다. 공유결합이 약해지기 때문에 Ti-O의 결합 길이는 증가하게 되고, 이로 인해서 Ti 3d와 O 2p 오비탈의 혼성화 경향 또한 줄어든다. 즉 Cr 도핑에 의해 Ti d 밴드의 빈자리가 감소하면서 Fig. 1의 XANES의 Pre-edge 피크가 감소하게 되는 것이다. EXAFS 분석 결과, Ti-O의 결합 길이는 증가한 반면 Ti-Ti의 결합 길이는 감소하였는데 이는 Fig. 4에서 볼 수 있듯이 Cr 3d 밴드와 Ti 3d 밴드의 위치가 매우 가깝기 때문에 서로 중첩을 일으켜 상호작용이 강해졌기 때문에 일어난 것으로 예상된다.

Fig. 5에 실제 격자 구조에 대한 정보를 이용하여 FEFF 8.4 코드를 통해 XANES를 계산한 최종 결과를 나타냈다. XANES 계산을 통해서 실제 데이터의 완벽한 형태는 구현해내지 못하지만, 실제 데이터와 마찬가지로 Cr을 도핑하면서 Pre-edge 피크가 감소하고, White line은 증가하는 경향이 잘 나타났다. XANES 계산을 통해서 실제 데이터와 비교 분석함으로써 물질의 본질적 특성을 이해하는 것이 가능하다는 것을 보여준다.

4. 결 론

본 연구에서는 액상법을 사용하여 $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.5$)를 합성하였고, 방사광 가속기를 이용한 X-선 흡수실험을 통해서 XANES/EXAFS 분석을 진행하였

다. FEFF 8.4 코드를 이용해서 XANES 및 LDOS 계산을 수행하였고, 전자 구조 분석을 통해서 Cr 도핑을 통한 LTO의 미세 구조 변화에 대해 고찰함으로써 팔면체 자리에 Cr이 도핑되면서 Ti의 d 밴드의 빈자리가 감소하게 되고 이로 인해 원자 간의 결합 길이가 변하는 메커니즘을 규명할 수 있었다. 도핑 물질 설계시에는 제일 원리 계산 등을 통해서 그 효과를 이해할 수 있으며, 계산을 통해 창조적 물질 설계가 가능할 것이라 생각된다. 안정성이 장점인 LTO의 전도도 향상을 위해서는 구조 분석과 더불어 전기화학 성능분석, 고체물리학적 수송특성에 대한 해석 등 앞으로 더 많은 연구가 필요하다.

감사의 글

이 논문은 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년)에 의하여 연구되었음.

참고문헌

1. T. Ohzuku, A. Ueda, and N. Yamamoto, 'Zero-Strain Insertion Material of $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ for Rechargeable Lithium Cells', *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1431 (1995).
2. W. Lu, I. Belharouak, J. Liu, and K. Amine, 'Electrochemical and Thermal Investigation of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Spinel', *J. Electrochem. Soc.*, **154(12)**, A1083 (2007).
3. Y. Qi, Y. Huang, D. Jia, S. J. Bao, and Z. P. Guo, 'Preparation and characterization of novel spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{Br}_x$ anode materials', *Electrochim. Acta.*, **54**, 4772 (2009).
4. Y. F. Tang, L. Yang, Z. Qiu, and J. S. Huang, 'Preparation and electrochemical lithium storage of flower-like spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ consisting of nanosheets', *Electrochem. Commun.*, **10**, 1513 (2008).
5. R. Dominko, M. Gaberscek, M. Bele, D. Mihailovic, and J. Jamnik, 'Carbon nanocoatings on active materials for Li-ion batteries', *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27**, 909 (2007).
6. J. J. Huang and Z. Y. Jiang, 'The preparation and characterization of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /carbon nano-tubes for lithium ion battery', *Electrochim. Acta.*, **53**, 7756 (2008).
7. H. Liu, Y. Feng, K. Wang, and J.Y. Xie, 'Synthesis and electrochemical properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /C composite by the PVB rheological phase method', *J. Phys. Chem. Solids*, **69**, 2037 (2008).
8. S. H. Huang, Z. Y. Wen, J. C. Zhang, and X. L. Yang, 'Improving the electrochemical performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /Ag composite by an electroless deposition method', *Electrochim. Acta.*, **52**, 3704 (2007).
9. S. H. Huang, Z. Y. Wen, B. Lin, J. D. Han, and X. G. Xu, 'The high-rate performance of the newly designed $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /Cu composite anode for lithium ion batteries', *J. Alloys Compd.*, **457**, 400 (2008).
10. S. H. Huang, Z. Y. Wen, X. J. Zhu, and Z. X. Lin, 'Effects of dopant on the electrochemical performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as electrode material for lithium ion batteries', *J. Power Sources*, **165**, 408 (2007).
11. P. Kubiak, A. Garcia, M. Womes, L. Aldon, J. Olivier-Fourcade, P. E. Lippens and J. C. Jumas, 'Phase transition in the spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ induced by lithium insertion In fluence of the substitutions Ti/V, Ti/Mn, Ti/Fe', *J. Power Sources*, **119-121**, 626 (2003).
12. K. Mukai, K. Ariyoshi, and T. Ohzuku, 'Comparative study of $\text{Li}[\text{CrTi}]\text{O}_4$, $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ and $\text{Li}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}[\text{Li}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{Ti}]\text{O}_4$ in non-aqueous lithium cells', *J. Power Sources*, **146**, 213 (2005).
13. H. E. Park, I. W. Seong, and W. Y. Yoon, 'Electrochemical behaviors of wax-coated Li powder/ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ cells', *J. Power Sources*, **189**, 499 (2009).
14. H. L. Zhao, Y. Li, Z. M. Zhu, J. Lin, Z. H. Tian, and R. L. Wang, 'Structural and electrochemical characteristics of $\text{Li}_{4-x}\text{Al}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as anode material for lithium-ion batteries', *Electrochim. Acta.*, **53**, 7079 (2008).
15. D. Liu, C. Ouyang, J. Shu, J. Jiang, Z. Wang, and L. Chen, 'Theoretical study of cation doping effect on the electronic conductivity of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ', *phys. stat. sol. (b)*, **243**, 1835 (2006).
16. A. L. Ankudinov, B. Ravel, J. J. Rehr, and S. D. Conradson, 'Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of x-ray-absorption near-edge structure', *Phys. Rev. B.*, **58**, 7565 (1998).
17. N. Jiang, D. Su, and J. C. H. Spence, 'Determination of Ti coordination from pre-edge peaks in Ti K-edge XANES', *Phys. Rev.*, **B 76**, 214117 (2007).
18. W. Ra, M. Nakayama, W. Cho, M. Wakihara, and Y. Uchimoto, 'Electronic and local structural changes in $\text{Li}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$ ramsdellite compounds upon electrochemical Li-ion insertion reactions by X-ray absorption spectroscopy', *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**, 882 (2006).
19. M. Venkateswarlu, C. H. Chen, J. S. Do, C. W. Lin, T. C. Chou, and B. J. Hwang, '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. Power Sources*, **146**, 204 (2005).
20. K. Ariyoshi, R. Yamato, and T. Ohzuku, 'Zero-strain insertion mechanism of $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ for advanced lithium-ion (shuttlecock) batteries', *Electrochim. Acta.*, **51**, 1125 (2005).
21. Y. K. Sun, D. J. Jung, Y. S. Lee, and K. S. Nahm, 'Synthesis and electrochemical characterization of spinel $\text{Li}[\text{Li}_{(1-x)/3}\text{Cr}_x\text{Ti}_{(5-2x)/3}]\text{O}_4$ anode materials', *J. Power Sources*, **125**, 242 (2004).