

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи

Йе Ко Ко Хтун

**Синтез порошков пентатитаната лития для
литий-ионных аккумуляторов**

2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:
доцент, кандидат химических наук
Жуков Александр Васильевич

Москва – 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	9
1.1. Анодный материал для литий-ионных аккумуляторов.....	9
1.2. Основные методы синтеза пентатитаната лития	14
1.2.1. Твердофазный синтез	15
1.2.1.1. Высокотемпературный твердофазный метод	15
1.2.1.2. Интенсификация твердофазной реакции.....	16
1.2.1.3. Механизм реакции	19
1.2.2. Гидротермальный метод	24
1.2.3. Золь-гель метод	27
1.2.4. Распылительная сушка	31
1.2.5. Метод сжигания	33
1.3. Способы увеличения электрохимических характеристик анодного материала	36
1.3.1. Ионное допирование.....	37
1.3.2. Модификация поверхности пентатитанатата лития.....	44
1.3.3. Оптимизация морфологии	47
ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	50
2.1. Исходные вещества и реактивы.....	50
2.2. Методики проведения экспериментов	51
2.2.1. Синтез порошков $\text{Li}_4\text{Tl}_5\text{O}_{12}$ твердофазным методом.....	51
2.2.2. Синтез порошков $\text{Li}_4\text{Tl}_5\text{O}_{12}$ глицин-нитратным методом	51
2.3. Приборы и аппараты	52
2.4. Физические и физико-химические методы исследования образцов	53
2.5. Методика сборки электрохимической ячейки и измерения удельной ёмкости	54
2.5.1. Сборка ячейки	54
2.5.2. Измерение удельной ёмкости электрохимической ячейки	56
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	57

ГЛАВА 3. ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ	57
3.1. Механоактивация смеси прекурсоров	57
3.2. ДТА/ТГ-МС механоактивированных порошков.....	61
3.3. Эффект механоактивации смеси реагентов на синтез $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	64
3.4. Кинетические закономерности твердофазной реакции	70
3.5. Электрохимические характеристики порошков пентатитаната лития.....	80
ГЛАВА 4. МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ГЛИЦИН-НИТРАТНЫЙ МЕТОД	84
4.1. Синтез порошков пентатитаната лития	84
4.1.1. Влияние соотношения восстановитель:окислитель (глицин:нитрат) и температуры термообработки.....	84
4.1.2. Влияние содержания лимонной кислоты на фазовый состав образцов.....	92
4.1.3. Влияние длительности изотермической выдержки.....	96
4.2. Синтез $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ с добавками Zr, Al, La, Mn.....	101
4.3. Электрохимические характеристики порошков на основе пентатитаната лития	105
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	112
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СОКРАЩЕНИЙ.....	114
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	115
ПРИЛОЖЕНИЕ	139

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Перезаряжаемые литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) широко используются в мобильных телефонах, ноутбуках, компьютерах, в портативных электронных устройствах, в электромобилях. В качестве анодного материала литий-ионных батарей портативной электроники в настоящее время применяется углерод (графит). Однако аноды из углерода не применимы для других областей, в частности, батарей электромобилей, поскольку не отвечают требованиям безопасности и производительности. Альтернативным углероду материалом является пентатитанат лития $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (ПТЛ, LTO), обладающий высокой термической стабильностью и практически нулевой деформацией при циклических нагрузках.

Синтез пентатитаната лития проводят различными методами, и из них наиболее экономичным для практического применения, благодаря возможности масштабирования, низкой стоимости, технологической простоте, является твердофазный метод. Как правило, ПТЛ получают твердофазным взаимодействием TiO_2 с Li_2CO_3 или LiOH при температуре выше 800°C , при этом для обеспечения высокого содержания фазы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ в продукте требуется длительная изотермическая выдержка. Интенсифицировать процесс твёрдофазного синтеза позволяет использование наноразмерных прекурсоров, а также предварительная обработка прекурсоров в высокоэнергетических шаровых или планетарных мельницах.

Альтернативным ему является весьма простой и перспективный глицин-нитратный метод, позволяющий синтезировать наноструктурированные гомогенные порошки.

Недостатком ЛИА является относительно низкая электронная проводимость. Поэтому необходимо совершенствовать технологию изготовления анодного материала для улучшения характеристик ПТЛ, в частности, повышения удельной ёмкости и стабильности при циклировании за счет увеличения

электронной проводимости и скорости диффузии лития. Достигнуть этого возможно благодаря использованию наноструктурированных порошков, контролю их морфологии, допированию, созданию покрытий и композитов.

Степень разработанности темы. Несмотря на большое количество публикация, посвященных синтезу пентатитаната лития, в литературе отсутствуют сведения об оптимальных условиях синтеза ПТЛ твердофазным методом из механоактивированных смесей карбоната лития и рутила, а также глицин-нитратным методом. Кроме того, отсутствует информация об энергии активации второй стадии синтеза ПТЛ.

Цель работы: определить оптимальные условия синтеза ПТЛ твердофазным методом из механоактивированной смеси карбоната лития и рутила, и модифицированным глицин-нитратным методом, обеспечивающие получение анодного материала с удельной ёмкостью близкой к теоретической.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие

Задачи:

- установить влияние длительности механоактивации смеси карбоната лития и рутила в планетарной мельнице Pulverisette-5 и условий термообработки на характеристики порошков и анодного материала;

- изучить кинетические закономерности второй стадии синтеза пентатитаната лития;

- изучить влияние соотношения реагентов, количество добавок ионов металлов (циркония, алюминия, лантана, марганца) и термообработки на характеристики порошков и анодного материала на основе пентатитаната лития, синтезированных модифицированным глицин-нитратным методом.

Научная новизна работы:

1. Изучено влияние механоактивации смеси рутила и карбоната лития в планетарной мельнице Pulverisette-5 на их характеристики. Показано, что механоактивация сопровождается частичным разложением карбоната лития с выделением CO_2 , разупорядочением кристаллической решетки компонентов и накоплением дефектов.

2. Впервые для второй стадии твёрдофазного синтеза пентатитаната лития изучены кинетические закономерности, подобрана математическая модель (уравнение Джонсона – Мела – Авраами) и определена энергия активации процесса (393 ± 20 кДж/моль).

3. Установлено влияние длительности механоактивации смеси карбоната лития и рутила на характеристики анодного материала. Показано, что увеличение длительности с 1 до 60 мин способствует повышению содержания целевой фазы в материале и росту удельной ёмкости в 5 раз (до 170 мА·ч/г при 0,5С). Дальнейшее увеличение длительности механоактивации приводит к вторичной агрегации порошков и снижению электрохимических характеристик.

4. Впервые изучено влияние условий синтеза порошков пентатитаната лития модифицированным глицин-нитратным методом на их характеристики. Установлено, что синтезированные в оптимальных условиях порошки являются монофазными и обладают высокой удельной ёмкостью. Показано, что ёмкость материала во многом определяется его фазовым составом.

Практическая значимость.

Установлены оптимальные режимы синтеза монофазного пентатитаната лития твердофазным методом: длительность механоактивации прекурсоров – 60 мин, температура – 800°С ($\tau_{\text{ИВ}} = 2$ ч). Синтезированный в этих условиях анодный материал демонстрирует стабильную работу при циклировании различными токовыми нагрузками (170 мА·ч/г при 0,5С и 98 мА·ч/г при 10С), и может быть использован в литий-ионном аккумуляторе для высокоточковых применений.

Модифицированным глицин-нитратным методом в оптимальных условиях ($G/N = 0,7$, $C_{\text{итН}_3}/\sum \text{Me} = 0,37-0,56$, $t = 700^\circ\text{C}$, $\tau_{\text{ИВ}} = 2$ ч) синтезирован $\text{Li}_4\text{Ti}_{4,975}\text{Mn}_{0,025}\text{O}_{12}$, обладающий высокой удельной ёмкостью (200 мА·ч/г при 0,5С), который может найти применение в качестве анодного материала литий-ионного аккумулятора для низкоточковых применений.

Методология и методы исследования. Методологическая основа диссертации представлена анализом современной научной литературы по теме диссертации и общепринятыми методами проведения лабораторных

экспериментов. В работе для анализа порошков применяли методы сканирующей электронной микроскопии, дифференциально-термического анализа, масс-спектрометрии, лазерной гранулометрии, рентгенофазового анализа, низкотемпературной адсорбции газа, а также проводили электрохимические измерения.

Положения, выносимые на защиту:

- влияние длительности механоактивации смеси карбоната лития и рутила и условий термообработки на характеристики порошков;

- кинетические закономерности второй стадии твёрдофазного синтеза пентатитаната лития из механоактивированных смесей;

- влияние условий синтеза порошков на основе пентатитаната лития модифицированным глицин-нитратным методом на их характеристики;

- электрохимические свойства синтезированных анодных материалов на основе пентатитаната лития.

Апробация работы. Результаты работы доложены и обсуждены на следующих конференциях: XXIII всероссийской конференции молодых ученых-химиков (Нижний Новгород, 2020), XXI-XXII Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2020, 2021); XVI-XVII Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии «УСChT-МКХТ» (Москва, 2020, 2021); XIII Международная научно-техническая конференция (Минск, 2021); Научно-практическая конференция «Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение» (Москва, 2021).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 10 научных работ, в том числе в изданиях, рекомендованных ВАК – 3 (из них 3 в изданиях, индексируемых Scopus, Web of Science и Chemical Abstracts), в прочих печатных изданиях – 7.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитируемой литературы. Диссертация

изложена на 140 страницах, содержит 7 таблиц, 75 рисунков. Список литературы включает 218 наименований.

Обоснованность научных положений и выводов и достоверность полученных данных базируется на применении комплекса современных методов исследования (дифференциальный термический анализ, масс-спектрометрия, рентгенофазовый анализ, лазерная гранулометрия, электронная микроскопия и др.), результаты которых подтверждают и взаимно дополняют друг друга, а также согласованностью полученных результатов с результатами других авторов.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Анодный материал для литий-ионных аккумуляторов

В литий-ионном аккумуляторе анод и катод состоят из материалов, способных интеркалировать и деинтеркалировать ионы лития. В качестве сепаратора обычно используется пористая полимерная мембрана, в качестве электролита – соль лития (например, LiPF_6), растворенная в смеси органических растворителей (этиленкарбоната, диметилкарбоната и др.). При разряде происходит деинтеркаляция ионов лития из углеродного материала (на отрицательном электроде) и интеркаляция ионов лития в оксидный материал (на положительном электроде). При заряде процессы идут в обратном направлении.

В качестве катодного материала используют LiMO_2 ($M=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$), LiMn_2O_4 , LiMPO_4 ($M=\text{Fe}, \text{Mn}$) [1-6]. В качестве анодного материала могут быть использованы углеродные материалы (графит, сажа), либо неуглеродные материалы [7-12]. Анодный и катодный материал должен обладать следующими характеристиками [13-14]:

- большой обратимой энергией Гиббса в реакции с ионом лития, что позволяет уменьшить потери энергии, вызванные поляризацией, и обеспечить высокую ёмкость;
- большим коэффициентом диффузии и высокой скоростью заряда и разряда;
- хорошей электропроводностью (σ_e) и ионной проводимостью (σ_{Li^+}).
- стабильным напряжением разряда;
- стабильностью структуры;

Исследования анодных материалов литий-ионных аккумуляторов в основном направлены на улучшение плотности накопления энергии материалом, уменьшение необратимой ёмкости начального заряда, улучшение циклических характеристик и снижение стоимости.

Наиболее широко изученный и используемый в производстве ЛИА углеродный материал – графит, имеет слоистую структуру и обладает низким потенциалом внедрения. В процессе зарядки ионы лития встраиваются в слоистую структуру графита до образования LiC_6 с теоретической ёмкостью 372 мА·ч/г. В процессе разрядки ионы лития покидают структуру графита. Однако способность к сопротивлению перезарядке относительно слаба из-за низкого потенциала интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития в графите. Благодаря своей высокой кристалличности и высокоориентированной пластинчатой структуре графит очень чувствителен к электролиту. Кроме того, пленка, образующаяся при начальной зарядке поверхности анода, не может быть стабильной в течение длительного времени, она легко разлагается при высокой температуре, что приводит к расширению или взрыву.

В группу неуглеродных анодных материалов входят оксиды металлов, фосфаты или нитриды переходных металлов и лития, кремниевые материалы.

Анодные материалы на основе SnO , WO_2 , MoO_2 , VO_2 , TiO_2 и др. [15-18] обладают высокой обратимостью электрохимической реакции и низким электродным потенциалом, но небольшой удельной ёмкостью. Сложные оксиды, такие как $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ также могут быть использованы в качестве анодного материала. Оксиды олова обладают достаточно высокой удельной ёмкостью (> 500 мА·ч/г) и низким напряжением Li^+/Li (0,4-0,6В); их основным недостатком является значительное изменение объема (более 300%) при интеркаляции-деинтеркаляции лития, что приводит к нестабильности структуры и влияет на срок службы аккумулятора. Материалы оксидов переходных металлов имеют недостатки, аналогичные недостаткам оксидов олова [19].

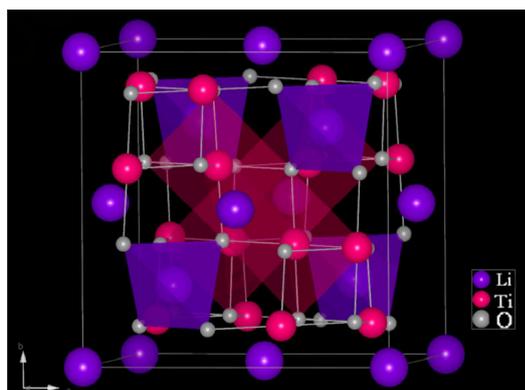
Нитриды переходных металлов представляют собой новый тип неуглеродных анодных материалов, среди которых наиболее изучены соединения типа Li_3N [20-23]. Кристаллы Li_3N имеют слоистую структуру с высокой ионной проводимостью. Некоторые переходные металлы, такие как кобальт, никель и медь, можно ввести в структуру Li_3N , что позволяет получить высокую ёмкость и низкий потенциал за счет изменения валентного состояния переходного металла в

процессе введения / удаления лития. Однако, в настоящее время их нельзя комбинировать с обычным катодным материалом, таким LiCoO_2 , LiMnO_4 , LiFePO_4 .

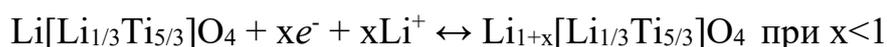
Кремниевый анодный материал имеет высокую теоретическую ёмкостью 4200 $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$, но также подвержен деградации структуры при циклической работе, а его низкая проводимость серьезно ограничивает применение. Поэтому проводятся исследования по получению материалов на основе Si с удовлетворительными электрохимическими характеристиками, например, нанокompозитов Si-C с различными размерами и морфологией [10, 12, 24-28]. Тем не менее, проблема изменения объема материала в процессе интеркаляции-деинтеркаляции не решена.

Пентатитанат лития со структурой шпинели ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, ПТЛ, LTO) был предложен в качестве одного из наиболее перспективных альтернативных материалов для замены графитового анода, поскольку он демонстрирует высокое напряжение интеркаляции и деинтеркаляции ионов Li^+ ($\sim 1,55$ В) и стабильность при циклировании. В 1970-х годах $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ широко изучался как сверхпроводящий материал, а в конце 1980-х – в качестве катодного материала для литий-ионных аккумуляторов, но не смог привлечь широкого внимания научной общественности из-за своего низкого потенциала и низкой ёмкости [29]. Впервые он был предложен в качестве анодного материала для ЛИА в 1994 г. [30], но его исследования начались лишь в 1999 году.

Структура пентатитаната лития $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (рис. 1.1) относится к типу шпинели AB_2O_4 (кубическая гранецентрированная решетка, пространственная группа $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$). Тетраэдрические позиции типа А полностью заняты атомами лития, а октаэдрические позиции В заняты как атомами титана (степень заполнения 5/6), так и атомами лития (степень заполнения 1/6), распределенными статистически ($\text{Li}_{(8a)}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]_{(16d)}\text{O}_{4(32e)}$) [31]. Кроме того, 40% титана в октаэдрических позициях-16d находится в состоянии окисления Ti^{4+} , которая может изменяться до Ti^{3+} при интеркаляции ионов лития [32].

Рисунок 1.1 – Структура $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [19]

Во время электрохимического процесса внедрения лития (разряд) поступающие ионы лития занимают октаэдрические позиции 16с. Ионы лития, изначально расположенные в тетраэдрических позициях 8а, одновременно переносятся на соседние позиции 16с. Таким образом, общее количество ионов лития, которые могут быть вставлены в 16с из внешних источников, равно половине числа пустых позиций 16с. Формируется фаза типа хлорида натрия $\text{Li}_{2(16c)}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]_{(16d)}\text{O}_{4(32e)}$, имеющая такую же решетку как $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, пока все позиции 16с не будут заняты ионами лития. В целом процесс внедрения / извлечения Li^+ не влияет на ГЦК решетку, и процесс внедрения можно кратко выразить следующим уравнением:



Обычно $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ демонстрирует весьма ровный потенциал заряда и разряда, составляющий приблизительно 1,55 В, а теоретическая ёмкость $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ составляет 175 мА·ч/г (на практике обычно достигает примерно 160-165 мА·ч/г). Как сообщает Озуки, параметр ячейки $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ составляет 8,36(5) Å [31]. В процессе интеркаляции/деинтеркаляции параметры решетки варьируют в интервале 8,36-8,37 Å, что менее 0,1%. Фактически, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ довольно стабилен в течение всего процесса заряда и разряда из-за сильной ковалентной связи между

атомами Ti и O в структурах [33, 34]. Таким образом, ПТЛ признан материалом литий-ионного электрода с нулевой деформацией.

Кроме того, ПТЛ нетоксичен и относительно дешев, и демонстрирует отличные циклические характеристики, стабильное напряжение разряда и высокую кулоновскую эффективность (близка к 100%), хорошую совместимость с обычно используемым электролитом. Совокупность этих свойств позволяет рассматривать литий-титановую шпинель $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ как уникальный анодный материал для литиевых источников тока [35-37].

Было показано, что литий-ионный аккумулятор с анодом и катодом из ПТЛ и LiCoO_2 имеет хорошую циклическую стабильность – срок службы может достигать более 4000, что значительно выше, чем с использованием графита в качестве анода (2800) [38].

ЛИА с анодом из ПТЛ и катодом из $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ имеют более широкий спектр применения, чем современные ЛИА с графитовым анодом [39, 40]. ЛИА имеет отличную циклическую стабильность при 3,2 В, и даже после 1100 циклов ёмкость составляет 83% от начальной.

В работе [41] сообщается о гибридной батарее – суперконденсаторе с анодом из ПТЛ и катодом из композита LiMn_2O_4 с активированным углем. При скорости разряда 4С (1С – токовая нагрузка, при которой аккумулятор разряжается за 1 ч) потеря мощности в режиме постоянного тока составляла не более 5% после 2500 циклов и не более 8% после 5000 циклов.

Согласно [42], для электромобилей можно использовать аккумуляторы состава $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} - \text{LiFePO}_4 - \text{C}$, которые сохраняют полную ёмкость даже после 20000 циклов при скорости разряда 5С и достаточно быстро заряжаются при скорости 10С.

В работе [43] представлен сравнительный анализ свинцово-кислотного аккумулятора с литий-ионным (на основе $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) для определения возможности использования ЛИА в качестве резервных источников питания на электрических станциях. По мнению авторов [43], ЛИА менее чувствительны к изменению температуры окружающей среды, обладают меньшей потерей ёмкости при

циклировании, имеют более длительный срок службы, чем свинцово-кислотные аккумуляторы. Поэтому целесообразно их применение в качестве независимых источников питания электрических станций.

Улучшению характеристик материала, в частности, повышению электронной проводимости и скорости диффузии, а также удельной ёмкости и стабильности при циклировании в последнее десятилетие было посвящено множество работ, которые можно сгруппировать по направлениям: наноструктурирование, контроль морфологии, допирование, создание покрытий и композитов.

1.2. Основные методы синтеза пентатитаната лития

Морфология, структура и электрохимические свойства материалов на основе $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ существенно зависят от метода синтеза. В то же время, даже при одном и том же способе получения, на свойства синтезируемого материала влияют многие факторы, такие как соотношение лития и титана, температура и длительность синтеза, газовая среда и др.

Для получения ЛИА с высокой удельной ёмкостью при циклировании порошки $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ должны обладать большой удельной поверхностью контакта электрод-электролит. По этой причине необходимо использовать такой метод синтеза, при котором частицы прекурсора будут дезагрегированными и достаточно пористыми.

Наиболее распространёнными методами синтеза пентатитаната лития являются твердофазный синтез, гидротермальный метод, золь-гель синтез, метод сжигания раствора, метод распылительной сушки [32, 44].

1.2.1. Твердофазный синтез

1.2.1.1. Высокотемпературный твердофазный метод

Традиционный высокотемпературный твердофазный метод отличается простотой процесса и относительно низкой стоимостью получения материалов. Как правило, прекурсорами служат карбонат или гидроксид лития и TiO_2 (рутил или анатаз) [32, 45-48]. Прекурсоры в стехиометрически необходимом количестве измельчают в шаровой мельнице, а затем подвергают термообработке при температуре 800-1000°C в течение 12-24 часов в среде воздуха, кислорода или азота. Прекурсор лития обычно берут в избытке 2-8% для компенсации потери лития за счет испарения в высокотемпературной реакции.

На структуру, морфологию и свойства ПТЛ оказывает влияние соотношение реагентов, температура и длительность синтеза, способ смешения/измельчения и др. [31, 49-56].

При недостатке лития образуется ПТЛ и остается непрореагировавший TiO_2 [49], при избытке лития продукт синтеза помимо ПТЛ содержит моноклинный Li_2TiO_3 [31, 52]. Согласно фазовой диаграмме $\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2$ [51] при высокой концентрации TiO_2 (>72 мол. %) и температуры ниже 950°C в основном образуется фаза $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Однако область присутствия чистой фазы очень узкая, и поэтому полученный продукт, как правило, содержит примесь Li_2TiO_3 из-за чрезмерного количества прекурсора лития, либо непрореагировавшую примесь TiO_2 из-за недостаточного количества прекурсора лития. Эти примеси могут привести к снижению электрохимических характеристик, и поэтому предъявляются очень высокие требования к соотношению исходных прекурсоров и однородности смешивания исходных материалов в процессе синтеза $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

Кроме того, для увеличения площади контакта между реагентами необходимо выбирать, по возможности прекурсоры с наименьшим размером частиц [53].

Важным условием при твердофазном синтезе материалов на основе ПТЛ с высокими электрохимическими свойствами является гомогенное смешивание прекурсоров. При обычном смешении в ступках или шаровых мельницах степень смешения частиц прекурсоров как правило недостаточна. Синтезированные порошки характеризуются широким распределением частиц по размерам, низкой удельной поверхностью и негомогенностью по фазовому составу [32].

Интенсифицировать процесс твёрдофазного синтеза (снизить температуру и/или длительность изотермической выдержки материала) позволяет использование органических или наноразмерных прекурсоров ЛТО [57-63], а также предварительная обработка неорганических прекурсоров в высокоэнергетических шаровых (ВЭШМ) или планетарных мельницах [64-68].

1.2.1.2. Интенсификация твердофазной реакции

Эффективность механической активации в высокоэнергетических шаровых и планетарных мельницах определяется множеством факторов: конструктивными особенностями мельницы, скоростью вращения ротора, длительностью механообработки, соотношением массы шаров к массе материала ($m_{ш}:m_{м}$), диаметром шаров, средой и др. [68].

Бисерные мельницы позволяют получать тонкие субмикронные порошки, дисперсность которых определяется длительностью воздействия на материал [60, 62, 67] и размером используемых шаров [60, 62]. Процесс механоактивации обычно проводят при скорости вращения ротора 2500-3000 rpm шарами из ZrO_2 размером 0,05-0,45 мм [60, 62, 64, 66, 67], причем, наименьший размер частиц прекурсоров достигается при использовании шаров диаметром 0,05 мм [60].

Оптимальной считается длительность процесса 1 ч [60, 66, 67], в процессе которой происходит механоактивация материала, о чем свидетельствует смещение на $\sim 100^\circ\text{C}$ в низкотемпературную область температурного интервала взаимодействия смеси Li_2CO_3 с субмикронным TiO_2 по сравнению с неактивированной смесью или смесью после длительной механообработки (24 ч) ее в шаровой мельнице [60, 64, 66].

Механообработка в планетарных мельницах и механоактиваторах планетарного типа происходит при меньших скоростях вращения ротора (< 1000 об/мин), но при этом используются шары с диаметром во много раз превышающим диаметр шаров в бисерных мельницах (как правило, 3-15 мм) [58, 63, 65, 68-70]. В результате, кинетическая энергия удара шара выше, поэтому процесс механоактивации протекает более эффективно. Так, планетарные мельницы Pulverisette (Fritsch) оказались эффективными для механической активации смеси порошков TiO_2 и Li_2CO_3 в твердофазном синтезе как Li_2TiO_3 [70], так и $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [58, 67, 71-75]. Механическая активация позволила снизить температурный интервал взаимодействия компонентов на $200\text{-}250^\circ\text{C}$. Соотношение массы шаров к массе материала при механообработке Li_2CO_3 с TiO_2 в планетарных мельницах Pulverisette 6 и 7 составляло 6:1 в среде жидкости [75] и 9:1 в воздушной среде [72]. При синтезе Li_2TiO_3 для механической активации указанной смеси в Pulverisette 5 было использовано соотношение $m_{\text{ш}}:m_{\text{м}} = 20:1$ [70]. Увеличение $m_{\text{ш}}:m_{\text{м}} \geq 20$ позволяет существенно сократить длительность и повысить эффективность механоактивации [63, 70, 76]. Таким образом, лабораторные планетарные мельницы не уступают высокоскоростным высокоэнергетичным шаровым мельницам (3000 об/мин) [73]. Ёмкость материалов, приготовленных из механоактивированной в Pulverisette 7 [73] и ВЭШМ [71] смеси карбоната лития и рутила, оказалась сопоставима (~ 155 мА·ч/г при 0,5С). Обзор доступных литературных данных показал, что планетарная мельница Pulverisette 5 с целью интенсификации твердофазного синтеза $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ из смеси Li_2CO_3 и TiO_2 ранее не использовалась.

Необходимо отметить, что электрохимические характеристики зависят от фазового состава, размера и морфологии частиц и удельной поверхности порошка, которые, определяются температурой реакции, природой прекурсоров ПТЛ, длительностью реакции, соотношением реагентов, условиями механоактивации [57].

В работе [76] для предотвращения роста кристаллитов $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ осуществляли двухстадийную механообработку смеси исходных веществ и прекурсора в планетарной мельнице. Вначале смесь (ацетат лития и наноразмерный анатаз) подвергали механообработке в присутствии этилового спирта в течение 2 ч шарами из карбида вольфрама диаметром 10 мм ($m_{\text{ш}}:m_{\text{м}} = 50:1$). Суспензию для удаления спирта сушили при 70°C в вакууме, после чего – при на воздухе. Высушенный прекурсор (195°C , 5 ч) прокаливали при 600°C (4 ч); полученный продукт повторно измельчали в среде спирта шарами диаметром 3 мм и сушили. В результате, по сравнению с одностадийной механообработкой размер кристаллитов снизился на порядок – до 10-15 нм, а удельная поверхность возросла с 12,5 до 21 $\text{м}^2/\text{г}$. Удельная ёмкость материала возросла с 95, 77 и 35 $\text{мА}\cdot\text{ч}/\text{г}$ до 170, 167 и 160 $\text{мА}\cdot\text{ч}/\text{г}$ соответственно при 1С, 2С и 5С. Таким образом, двухстадийная механообработка в выбранных условиях и термообработка при меньшей температуре позволили авторам [76] получить материал с улучшенными электрохимическими характеристиками.

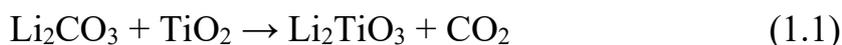
О влиянии размера мелющих тел на электрохимические характеристики позволяют судить результаты, представленные в работе [63]. Термообработку механоактивированных в течение 6 ч смесей карбоната лития и анатаза осуществляли при 800°C ($\tau_{\text{тив}} = 3$ ч). При уменьшении размера шаров (из ЧСДЦ) с 4,5 до 3 мм размер кристаллитов снижался с 242 до 162 нм, удельная поверхность порошка увеличивалась с 10,2 до 18,3 $\text{м}^2/\text{г}$, а удельная ёмкость материала с 92 до 139 $\text{мА}\cdot\text{ч}/\text{г}$ (при 10С)

На электрохимические характеристики порошков, синтезированных из механоактивированных в высокоэнергонапряжённой мельнице смесей оказывает влияние и природа прекурсора [64]. Так, при использовании анатаза $800\text{-}900^\circ\text{C}$

(Зч) синтезированы порошки, содержащие 81,3-91,7% фазы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ с размером кристаллитов >276 нм, с удельной ёмкостью 102 $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$ (при 1С). Замена анатаза рутилом позволила синтезировать порошки, содержащие 97,1-98,2% $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ с размером кристаллитов 200 нм и удельной ёмкостью 161-165 $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$.

1.2.1.3. Механизм реакции

Детальное изучение механизма твёрдофазного взаимодействия TiO_2 с Li_2CO_3 высокотемпературными методами [59] показало, что синтез $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ протекает в две стадии. На первой стадии образуется Li_2TiO_3 , который при температуре выше 650°C взаимодействует с TiO_2 с образованием кубического пентатитаната лития:



Характерный вид дериватограммы механоактивированной в течение 4 ч в высокоэнергонапряжённой мельнице (SFM-1, MTI Corporation) смеси карбоната лития и анатаза представлен на рис. 1.2.

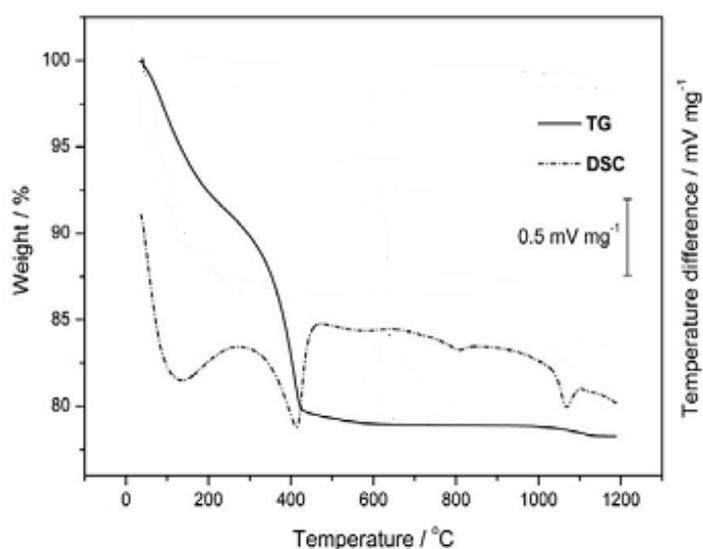


Рисунок 1.2 – Дериватограмма смеси Li_2CO_3 и анатаза [82]

Уменьшение массы смеси на 20,7% сопровождается эндотермическими эффектами при 150°C (удаление воды) и 380°C (выделение CO₂). При дальнейшем повышении температуры до 1000°C происходит незначительное изменение массы (1%), но при этом проявляются два слабых эндотермических эффекта при 580°C и 800°C. Авторы предполагают, что первый пик, вероятно, подразумевает формирование моноклинного Li₂TiO₃ и одновременного фазового перехода анатаза в рутил, а второй пик представляет реакцию метатитаната с избытком TiO₂, образующую фазу шпинели Li₄Ti₅O₁₂. После завершения реакции при ~ 800°C, Li₄Ti₅O₁₂ остается стабильным до 1000°C. При нагреве свыше 1000°C происходит испарение (0,6%) Li₂O [16].

Аналогичные результаты были получены в работе [64], где смесь Li₂CO₃ и анатаза механоактивировали в высокоэнергонапряжённой мельнице (MiniCer, Netzsch) в течение 3 ч. Различия заключались лишь в величине убыли массы, связанные с природой исходных веществ и длительностью механообработки. Дифрактограммы образцов, предварительно подвергнутых обработке при разных температурах (рис 1.3.), свидетельствуют о том, что кристаллизация фазы Li₄Ti₅O₁₂ начинается при 600°C, а при температуре 800°C образуется монофазный Li₄Ti₅O₁₂.

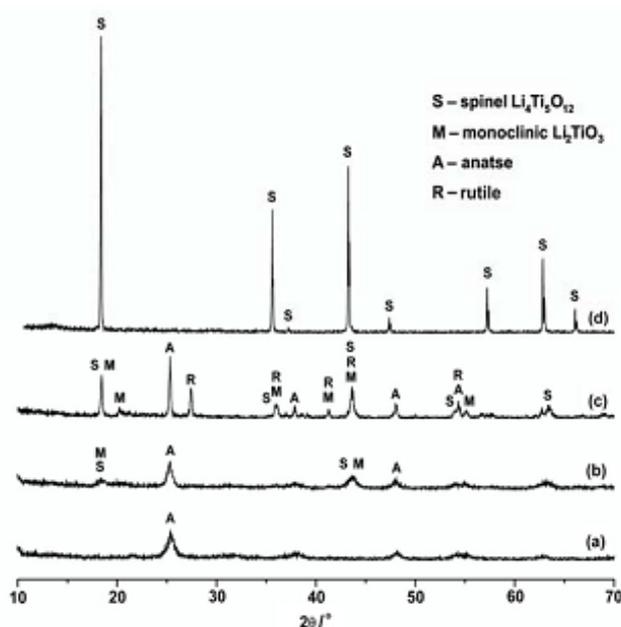


Рисунок 1.3 Дифрактограммы механоактивированной смеси до термообработки (a) и после обработки при: 400°C (b), 600°C (c), 800°C (d) [83]

Авторы работы [59] изучали взаимодействие карбоната лития с порошками анатаза разной дисперсности высокотемпературным рентгенофазовым анализом (HT-PXRD) и методом ДТА/ТГ. Объединенные данные дают представление о происхождении примесных фаз и показывают, что образование $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ из анатаза и Li_2CO_3 представляет собой двухстадийный процесс (рис. 1.4).

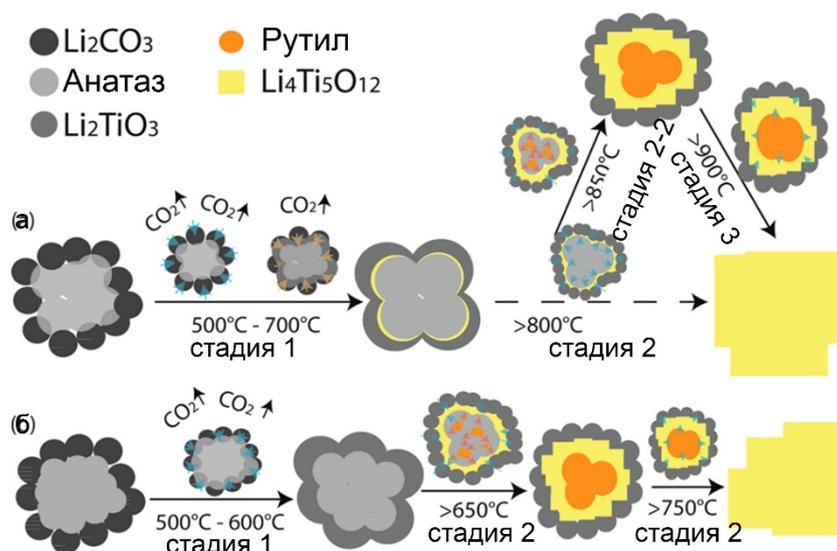


Рисунок 1.4 – Схематическое представление процесса синтеза $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ из карбоната лития и анатаза с размером частиц ~ 50 нм (а) и ~ 20 нм (б) [59]

Когда температура повышается выше 500°C , Li_2CO_3 начинает реагировать с анатазом на границе раздела частиц, образуя фазу Li_2TiO_3 на поверхности частицы анатаза. Эта реакция протекает с постоянной скоростью до тех пор, пока все частицы Li_2CO_3 полностью не прореагируют при температуре около 650°C . Это отличается от механизма, предложенного авторами [77] (кристаллический Li_2CO_3 при нагревании переходит в аморфный прекурсор Li , а затем Li диффундирует в анатаз с образованием Li_2TiO_3). Авторы [59] наблюдали образование небольшого количества $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ вдоль направления (400) во время раннего формирования Li_2TiO_3 из-за медленной диффузии Li внутри частиц анатаза. Температура между 700 и 800°C недостаточно высока для диффузии Li и Ti через тонкий слой $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Критическая температура составляет $\sim 800^\circ\text{C}$, и

выше этой температуры ионы Li в фазе Li_2TiO_3 и ионы Ti в фазе анатаза начинают диффундировать через слой $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ с образованием продукта $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. В идеале вторая стадия реакции должна продолжаться до тех пор, пока не образуется монофазный ПТЛ, однако температура фазового перехода для превращения анатаза в рутил составляет $\sim 850^\circ\text{C}$, что близко к 800°C (рутил будет образовываться в ядре анатаза, как предполагали авторы [77]). Это фазовое превращение является альтернативной для реакции взаимодействия анатаза с Li_2TiO_3 . Когда весь анатаз превращается в рутил, фаза рутила также реагирует с Li_2TiO_3 с образованием $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, но эта реакция требует очень высокой энергии и протекает только при температуре выше 900°C . Реакция с рутилом протекает значительно медленнее, чем реакция с анатазом [78]. При взаимодействии карбоната лития с анатазом, имеющим меньший размер кристаллитов, образование ПТЛ на этапе 1 не происходит, предположительно из-за большей площади поверхности и более короткого расстояния диффузии Li (рис. 1.4, б). Это позволяет снизить начальную температуру реакции. Кроме того, более мелкие кристаллиты анатаза также имеют более низкую температуру превращения анатаза в рутил, а также более низкую температуру реакции рутила с Li_2TiO_3 . Превращение анатаза в рутил не является необходимым для синтеза ПТЛ, но его довольно трудно избежать в твердофазных реакциях из-за температуры фазового перехода $> 700^\circ\text{C}$. Авторы [59] считают, что поскольку рутил – это более высокотемпературная модификация TiO_2 , то необходима более высокая температура для синтеза ПТЛ, что в свою очередь приведет к образованию более крупных частиц, а следовательно, к ухудшению электрохимических характеристик. В то же время, необходимо отметить, что применение механоактивации позволяет снизить температуру фазового перехода и температуру синтеза ПТЛ. Кроме того, рутил, в отличие от анатаза демонстрирует высокую удельную ёмкость 160-165 $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$ независимо от температуры и способа измельчения [64].

Таким образом, твердофазное взаимодействие карбоната лития с диоксидом титана – это процесс, состоящий из нескольких стадий: разложения карбоната

лития, диффузии реагентов, зарождения новой фазы и роста зародышей. Кинетические исследования, направленные на установление механизма твёрдофазного взаимодействия смеси наноразмерного анатаза с Li_2CO_3 с помощью термогравиметрического анализа позволили изучить первую стадию процесса взаимодействия в интервале температур 450-550°C (уравнение 1) и рассчитать энергию активации процесса для исходной смеси и смеси после ВЭШМ, которая составила соответственно 119 и 95 кДж/моль, в то же время, согласно [79], энергия активации при синтезе Li_2TiO_3 с использованием TiO_2 с размером частиц 63-90 мкм, существенно выше (222-247 кДж/моль). Исследование второй стадии процесса синтеза (уравнение 1.2) [59] ранее не проводилось. Очевидно, что при использовании в качестве прекурсора порошков TiO_2 микронного размера энергия активации процесса будет также велика и поскольку уменьшение массы системы при этом не происходит, то с помощью термогравиметрического метода определить ее значение невозможно.

Для оценки энергии активации второй стадии синтеза $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ по экспериментальным данным (содержание $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ в смесях), полученным в изотермических условиях, необходимо подобрать математическую модель, наиболее хорошо описывающую взаимодействие компонентов.

Для твёрдофазного процесса скорость реакции описывается двумя функциями, а именно температурой реакции ($k(T)$) и степенью конверсии ($f(\alpha)$)

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \quad (1.3)$$

где α – степень превращения, t – время, T – температура.

$k(T)$ описывается уравнением Аррениуса:

$$k(T) = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (1.4)$$

где A - предэкспоненциальный множитель, E_a - энергия активации, T - абсолютная температура, R - газовая постоянная.

В интегральной форме модель может быть представлена как [79-81]:

$$g(\alpha) = \int \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = kt \quad (1.5)$$

Поскольку в изотермических экспериментах температура постоянна, значения предэкспоненциального множителя A в уравнении Аррениуса и энергии активации E_a реакции постоянны, то уравнение (1.5) принимает форму уравнения (1.6).

$$g(\alpha) = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \cdot t \quad (1.6)$$

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (1.7)$$

Наиболее часто используемые модели твердофазных реакций можно разделить на следующие группы: модели диффузии, химической реакции, зародышеобразования [66,79-81].

Для установления механизма процесса зависимость $g(\alpha)$ от времени должна соответствовать уравнению прямой, и тогда та кинетическая модель, которая имеет более высокий коэффициент детерминации R^2 при линейаризации, будет наиболее подходящей. Подобрав модель, можно определить константы скорости реакции при разных температурах, и, соответственно, по уравнению Аррениуса в логарифмической форме (уравнение 5) определить энергию активации процесса.

1.2.2. Гидротермальный метод

В последние годы для получения нанокристаллических оксидных материалов всё более широкое применение находит гидротермальный метод, который позволяет управлять морфологией дисперсного продукта за счёт варьирования параметров проведения процесса (температуры, концентрации раствора, продолжительности процесса).

Низкая реакционная способность оксида титана может быть повышена за счёт метода синтеза, который осуществляется в автоклаве при повышенных давлениях и температурах. В этих условиях повышается растворимость веществ, практически нерастворимых в воде при обычных условиях и протекают многие реакции, которые не осуществимы или имеют очень низкую скорость в обычных условиях. Гидротермальный синтез весьма распространён в неорганической химии, несмотря на сложность аппаратного оформления. Важным преимуществом этого метода синтеза является возможность получения частиц заданного размера по известной формуле расчёта критического зародыша [82].

Гидротермальный синтез $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ в автоклавах при повышенных температурах и давлении с последующей термообработкой полупродукта при температуре выше 500°C позволяет получить нанопорошки $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ для ЛИА с высокими электрохимическими характеристиками.

Авторы работы [83] синтезировали шпинель $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ гидротермальным методом в среде этиленгликоля с последующим термолизом продукта. Тетраизопророксид титана и водный раствор аммиака добавляли в горячий (90°C) этиленгликоль. Затем в полученный раствор вводили LiOH и H_2O . Полученную смесь помещали в стальной автоклав, футерованный фторопластом, и выдерживали при температуре 170°C в течение 36 часов. После центрифугирования осадок промывали дистиллированной водой, высушивали при 80°C и подвергали термообработке при 500°C . Полученный $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ состоял из сферических агрегатов размером 300-500 нм и имел удельную ёмкость 163 $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$ и 152 $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$ при 1С и 8С соответственно.

В работе [84] исходные соединения – TiOSO_4 , $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ и небольшое количество мочевины растворяли в воде, раствор переносили в автоклав с тефлоновым покрытием и выдерживали в течение 24 ч при температуре 180°C . Получившийся осадок подвергали термообработке при 500°C в течение 2 ч в атмосфере аргона. Синтезированный $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ имел кристаллиты размером 10-16 нм, при этом начальная удельная ёмкость образца – 147,3 $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$ при скорости разряда 11,4С снизилась до 128 $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$.

В работе [85] 30%-й раствор пероксида водорода диспергировали в 0,4М растворе LiOH с последующим добавлением изопророксида титана. После перемешивания в течение 1 ч раствор смеси переносили в автоклав с тефлоновым покрытием и выдерживали в течение 12 ч при температуре 130°C. Полученный белый осадок тщательно промывали, сушили при 80°C и подвергали термообработке при 550°C в течение 6 ч в воздушной атмосфере. Высокая начальная ёмкость образцов из синтезированного $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (285 мА·ч/г) обусловлена, по мнению авторов, их большой удельной площадью поверхности (размеры кристаллитов 5-12 нм). Удельная ёмкость после 200-го цикла варьировала от 164 до 132 мА·ч/г при плотности тока от 200 до 10000 мА/г (60С). Высокую устойчивость к циклированию авторы связывают с морфологией синтезированных наноструктурированных порошков (микросферы, образующие наноллисты).

В работе [86] изучены электрохимические свойства композитных материалов $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} - \text{TiO}_2$, синтезированных при 450 и 600°C. Авторы растворяли избыток тетрабутилата титана (ТБТ) в абсолютном спирте с последующим добавлением моногидрата гидроксида лития. После перемешивания в течение 30 минут раствор переносили в автоклав с тефлоновым покрытием и выдерживали в течение 12 ч при температуре 180°C. После тщательной промывки образовавшегося белого осадка его сушили при 80°C в течение 12 ч, а затем направляли на термообработку при 450 и 600°C ($\tau_{\text{ив}} = 3$ ч). По данным РФА образец после термообработки при 600°C порошок имел начальную удельную 172,5 мА·ч/г и обладал относительно высокой ёмкостью при 5С (122,2 мА·ч/г).

Авторы [87] синтезировали полые трехмерные микросферы ПТЛ, состоящие из зубчатых наноллистов, путем гидротермальной реакции раствора комплекса пероксотитаната лития с последующим прокаливанием (рис. 1.5).

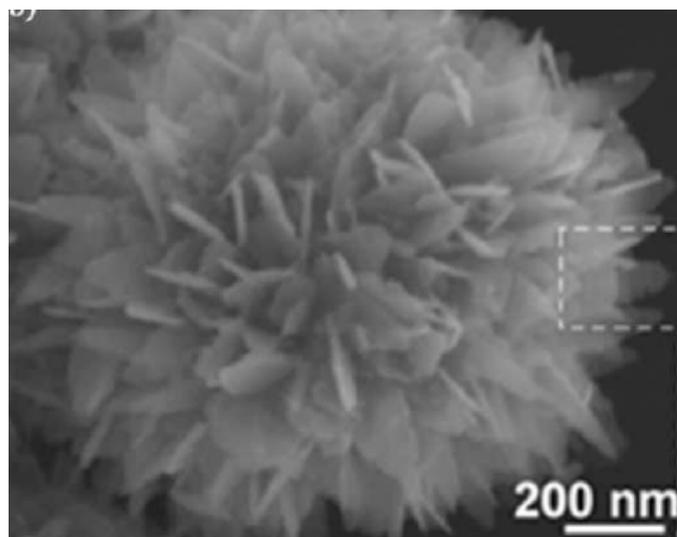


Рисунок 1.5 –Микросфера ПТЛ [87]

Полученные микросферы обеспечивают высокую производительность 139, 125 и 108 мА·ч/г при 10, 20 и 30С, соответственно, и демонстрируют сохранение ёмкости 94% после 1000 циклов при 30С, что указывает на превосходную стабильность.

При сольвотермическом методе (вместо водного используется раствор органического соединения) [88] ТБТ и гидроксид лития растворяли в этаноле, полученную смесь выдерживали в автоклаве в течение 24 ч при температуре 140°С, порошки промывали, фильтровали, сушили при 80°С в течение 24 ч на воздухе. Образцы ЛИА из синтезированного $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (размеры кристаллитов 200 нм) обладали начальной удельной ёмкостью до 97% от теоретической.

1.2.3. Золь-гель метод

Главным недостатком твёрдофазного синтеза является сильная агломерированность получаемых порошков, трудность получения наноразмерных частиц $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, и сложность гомогенизации реакционной смеси. Равномерное перемешивание реагирующих веществ возможно в случае использования их растворов. Однако особенности химии титана, а, именно, склонность его

соединений к гидролизу, затрудняет использование «растворного» метода. Проблема решается использованием коллоидных растворов гидроксосоединений титана, получающихся при гидролизе, непосредственно в реакционной среде. Эти соединения в момент образования представляют собой значительно более реакционноспособные вещества, чем формы, приготовленные заранее. В золь-гель методе полученный коллоидный раствор (золь) постепенно переводят в гель, затем – в ксерогель, сохраняя при этом высокую гомогенность распределения реагирующих веществ. Последующая термообработка ксерогеля, которая проводится в более мягких условиях, позволяет получить однородные частицы меньшего размера, чем получаемые твердофазным синтезом.

Известно много разновидностей золь-гель синтеза в зависимости от используемых исходных соединений. Наиболее часто используются: ацетат, гидроксид и карбонат лития и алкоголяты титана.

При использовании изопропилата титана $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$ его спиртовой раствор смешивают со спиртовым раствором дигидрата ацетата лития. Реакция гидролиза изопропилата титана в реакционной смеси протекает медленнее, чем гидролиз неорганических солей титана. В результате реакций полимеризации–конденсации–дегидратации образуется полимерная структура геля [89].

Из других алкоголятов титана в литературе часто упоминается тетрабутилтитанат $Ti(C_4H_9O)_4$, который либо подвергают растворению в этаноле [90-92], либо в этанол-азотнокислом растворе (соотношение этанол : азотная кислота 24:1) [93]. В первом случае используют, как кислые (уксусная, лимонная, щавелевая кислоты), так и основные добавки, например, триэтаноламин [90]. Природа добавок сказывается на поведении продукта при последующей термообработке и электрохимических свойствах полученного $Li_4Ti_5O_{12}$. Наиболее выраженные различия наблюдаются в размерах получаемых частиц, что иллюстрирует рис. 1.6

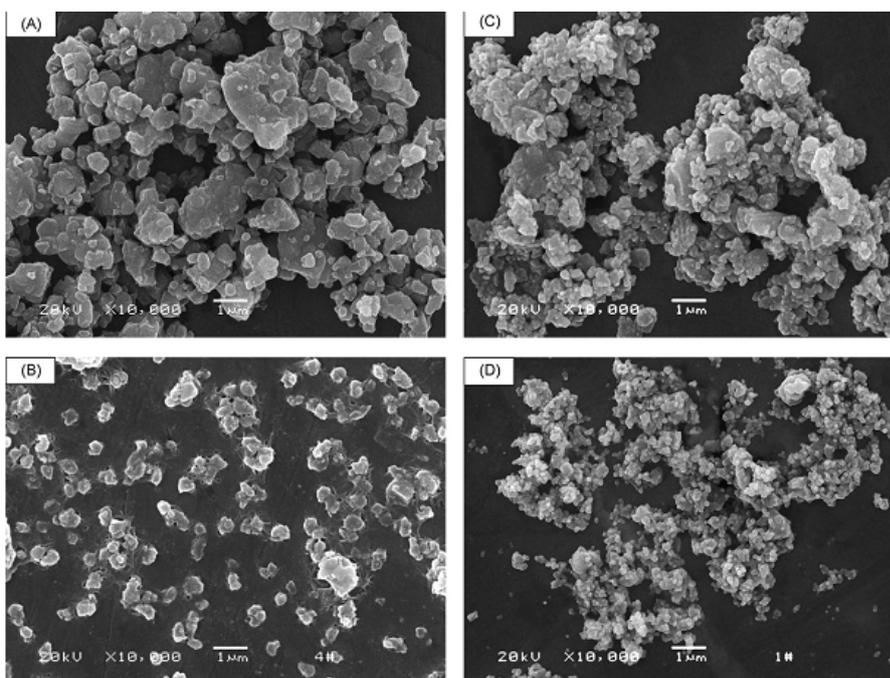


Рисунок 1.6 – ПТЛ, полученный с добавками: уксусная кислота (А); лимонная кислота (В); щавелевая кислота (С); триэтаноламин (D) [90]

На рис. 1.7 приведена зависимость удельной ёмкости ПТЛ, полученного с различными добавками. Использование триэтанолamina позволяет получать наименьший средний размер частиц (80 нм) с однородным распределением, удельную ёмкость - 170 мА·ч/г в первом цикле и 150 мА·ч/г после 30 циклов.

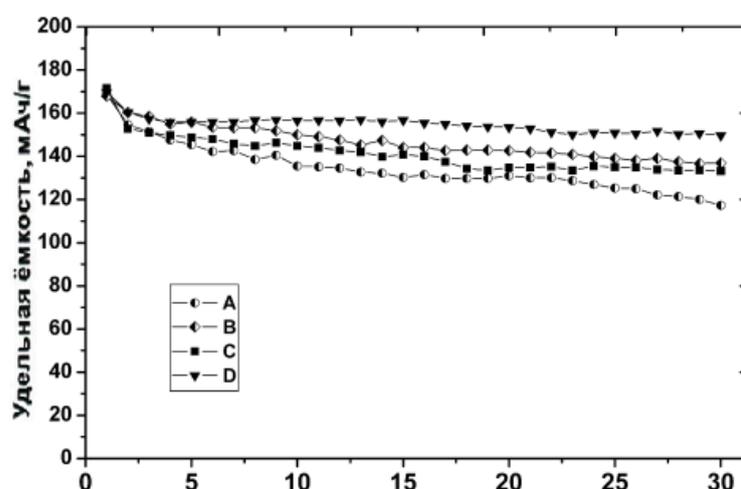


Рисунок 1.7 – Удельная ёмкость ПТЛ, полученного с различными добавками: уксусная кислота (А); лимонная кислота (В); щавелевая кислота (С); триэтаноламин (D) [90]

В работе [91] рассматривается механизм гелеобразования при гидролизе $Ti(OC_4H_9)_4$ в присутствии триэтанолamina. Тетрабутилат титана растворяют в этаноле при перемешивании, добавляют триэтанолamin при различном мольном соотношении к ионам титана в растворе ($R = 0,4 - 0,8$). При значениях R больше 0,8 образование геля было затруднено из-за избытка триэтанолamina. В полученный раствор добавляли по каплям стехиометрическое количество этанолового раствора ацетата лития при постоянном перемешивании и выдерживали в течение 1,5-22 ч до образования геля. Полученный гель сушили при $80^\circ C$ в течение 6 ч и подвергали термообработке сначала при $600^\circ C$ (5 ч), а затем при $800^\circ C$ (24 ч). Наилучшие результаты были получены при соотношении $R = 0,8$ и выдержки в течение 22 ч. Монофазный продукт имел средний размер частиц ~ 100 нм и обладал удельной ёмкостью ~ 170 мА·ч/г при постоянном токе 23,5 мА/г.

В работе [94] было изучено влияние гексадецилтриметиламмонийбромида (ЦТАБ) на размер кристаллитов $Li_4Ti_5O_{12}$. ЦТАБ растворяли в этаноле, добавляли ацетат лития и изопропоксид титана, сохраняя мольное соотношение $Li:Ti = 1:1,25$. Далее раствор упаривали при $100^\circ C$ в течение 24 ч при постоянном перемешивании до сиропообразной субстанции. Термообработка при температуре $400^\circ C$ сопровождалась разложением добавки ЦТАБ, после чего порошок подвергали термообработке при $800^\circ C$ ($\tau_{тив} = 12$ ч) в воздушной среде. Начальная удельная ёмкость образцов из полученного $Li_4Ti_5O_{12}$ (размер кристаллитов 200 нм, $S_{уд} = 5$ м²/г) – 174 мА·ч/г незначительно снижалась после 30 циклов (до 160 мА·ч/г). Образец, синтезированный без добавления ЦТАБ, содержал агломераты размером до 700 мкм ($S_{уд} = 2$ м²/г), его начальная удельную ёмкость – 140 мА·ч/г, снижалась после 30 циклов до 110 мА·ч/г.

Авторами [95] изучено влияние хелатирующего агента и режима термообработки на размер кристаллитов $Li_4Ti_5O_{12}$, синтезированного тремя разновидностями метода Печини: (1) с использованием этиленгликоля и лимонной кислоты) (2) с использованием лимонной кислоты, (3) с использованием ЭДТА и лимонной кислоты. В качестве исходных соединений

использовали $Ti(C_4H_9O)_4$ и Li_2CO_3 . Установлено, что монофазный наноразмерный продукт (размер кристаллитов ~ 100 нм) получен только цитратным методом (с использованием лимонной кислоты) при температуре выше $800^\circ C$. По мнению авторов, использование двух хелатирующих агентов не способствует уменьшению размера частиц пентатитаната лития.

Авторы [96] сообщили о материале анода ПТЛ с размером частиц 100 нм, который они получили, используя двухфазную межфазную реакцию (циклогексан / вода), который показал ёмкость 150 мА·ч/г и 126,6 мА·ч/г после 50 циклов при 10С и 20С соответственно.

В качестве титансодержащего исходного вещества может быть использован тетрахлорид титана. Однако ввиду его высокой реакционной способности и требующейся сухой атмосферы данное вещество крайне неудобно для работы, поэтому публикаций о его использовании мало. В работе [97] обсуждается синтез с использованием тетрахлорида титана и разбавленным раствором ацетата лития в этаноле. Получаемые золь-гель методом прекурсоры измельчали в шаровой мельнице и подвергали термообработке в интервале температур $600-900^\circ C$ в течение 10 ч. Было установлено, что предварительная механообработка прекурсоров позволяет повысить удельную ёмкость с ~ 100 мА·ч/г до ~ 150 мА·ч/г.

1.2.4. Распылительная сушка

Синтез с использованием распылительной сушки позволяет получить сферические частицы с размерами несколько микрометров, обладающие рыхлой, пористой структурой. Сущность метода заключается в том, что полученный в жидкой фазе золь, содержащий соединения титана и лития, распыляется в потоке горячего газа в виде мельчайших капель: получающийся ксерогель формируется в виде сферических частиц. Такой синтез описан в работе [98], авторы которой

использовали тетрагидроксид титана и аммиак для получения золя гидратированного оксида титана, в который вводили сажу и карбонат лития, после чего подвергали распылительной сушке. Полученные частицы ксерогеля обладали правильной сферической формой.

В работах [99, 100] описана распылительная сушка дисперсий TiO_2 в среде водного раствора LiOH . В качестве исходного соединения используют тетрабутилтитанат, который подвергают гидролизу в дистиллированной воде (образуется суспензия белого цвета) и растворению в H_2O_2 (30% масс.) при перемешивании. Для поддержания $\text{pH} = 10$ авторы использовали раствор аммиака. Спустя 20 минут белый осадок растворялся с образованием жёлто-зелёного раствора, в который вводили стехиометрическое количество гидроксида лития и помещали в аппарат для распылительной сушки [101].

Авторы [102] распыляли водный раствор нитрата лития и тетраизопророксида титана, взятых в стехиометрическом соотношении, с добавлением небольшого количества азотной кислоты, в атмосфере воздуха в виде сферических частиц, которые подвергали термообработке при 800°C ($\tau_{\text{тв}} = 12$ ч). Начальная удельная ёмкость образцов $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (размер кристаллитов 37 нм) снизилась после 30 циклов при 1C с $171 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$ до $154 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$, что, по мнению авторов, связано с наличием в синтезированных образцах фазы $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$.

В работе [103] исследовано влияние добавок формамида, N,N -диметилформамида, N -метилацетамида и 1,4-диоксана на электрохимические свойства пентатитаната лития. Значения начальной удельной ёмкости порошков $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ с добавками формамида и 1,4-диоксана – $165 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$ не изменялась на протяжении 60 циклов заряд-разряда. По мнению авторов, столь высокие стабильные значения ёмкости образцов достигнуты благодаря малому размеру кристаллитов (менее 70 нм). К сожалению, размеры кристаллитов других образцов, значения удельной ёмкости которых не превышали $130 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$, не указаны.

В [104] смесь TiO_2 и Li_2CO_3 измельчали в мельнице шарами из ZrO_2 . Суспензию распыляли в атмосфере воздуха с образованием сферических частиц

порошка, который направляли на термообработку при 800°C ($\tau_{\text{ив}} = 2$ ч). Образцы из полученного монофазного $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ обладали стабильной на протяжении 500 циклов ёмкостью 160,8 мА·ч/г (0,1С) и 143,4 мА·ч/г (6С). По мнению авторов, высокие значения циклируемости достигнуты благодаря уменьшению диффузионного пути Li^+ .

1.2.5. Метод сжигания

В основе достаточно простого и экономичного метода синтеза наноматериалов различных топливных элементов – метода сжигания раствора – медленное упаривание растворов нитратных солей, содержащих органический прекурсор (глицин, мочеви́на, лимонная кислота и др.) или так называемое «топливо». Нагревание до 500°C сиропообразной субстанции, образующейся в процессе упаривания, приводит к инициированию бурной экзотермической окислительно-восстановительной реакции с образованием пламени. Выделяющееся тепло разогревает систему до 700-1600°C, в результате чего образуется наноструктурированный порошок с большой удельной поверхностью. Основные факторы, влияющие на свойства порошков: природа «топлива», отношение его количества к суммарному количеству нитрат-ионов в системе, содержание воды в прекурсоре, режим термообработки, наличие окислителя. Для удаления остатков соединений углерода синтезируемые порошки подвергают термообработке при 650-800°C в зависимости от состава исходного раствора.

В работе [105] авторы синтезировали $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ методом сжигания исходного раствора в муфельной печи при 800°C. В качестве исходных соединений использовали растворы $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$, LiNO_3 и глицин в качестве «топлива», которые смешивали в стехиометрических количествах для достижения соотношения глицин : нитрат (G/N) равным 0,55. Водный раствор $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ получали взаимодействием азотной кислоты (1:1) с гидроксидом титана, который получали

гидролизом изопропилата титана с разбавленным аммиаком с последующим фильтрованием и промывкой. Концентрацию Ti^{4+} в растворе определяли колориметрическим методом в присутствии H_2O_2 и H_2SO_4 . Исходный раствор помещали в тигле в муфельную печь, предварительно нагретую до $800^\circ C$. В печи происходило испарение воды и сгорание с образованием объёмного порошка белого цвета. При температуре термообработки ниже $800^\circ C$ в синтезированных образцах помимо пентатитаната лития присутствовали фазы монотитаната лития, анатаз и рутил. Получаемый при $800^\circ C$ порошок являлся монофазным соединением состава $Li_4Ti_5O_{12}$ с размером частиц 20-50 нм и обладал высокой удельной ёмкостью (170 мА·ч/г при 0,5С и 140 мА·ч/г при 10С). Независимо от используемых скоростей нанокристаллический ПТЛ сохраняет свою первоначальную ёмкость до 100 циклов. Результаты показывают, что ПТЛ, полученный методом сжигания, превосходит ПТЛ, синтезированный твердофазным методом, как с точки зрения высокой производительности, так и с точки зрения сохранения ёмкости, что можно авторы объясняют присутствием кристаллических наночастиц ПТЛ, которые агломерируются с образованием высокопористых наноструктур с $S_{уд} \sim 12 \text{ м}^2/\text{г}$., и делают заключение, что полученный методом сжигания ПТЛ является привлекательным анодным материалом для катодных литий-ионных батарей большой мощности.

Описан синтез $Li_4Ti_5O_{12}$ по целлюлозной технологии [106, 107]. В раствор $TiO(NO_3)_2$ добавляли стехиометрическое количество $LiNO_3$, вводили глицин при мольном соотношении к ионам металла в растворе 3:1. Смешанным раствором пропитывали целлюлозу, которую подвергали сушке при $80^\circ C$ и сжиганию при $250^\circ C$ в электрической печи. В продукте сгорания помимо фазы $Li_4Ti_5O_{12}$ присутствовали примеси фаз анатаза и рутила, в связи с этим полученные полупродукты подвергали термообработке при $750^\circ C$ в течение 5 ч. В результате синтезирован сильно агломерированный порошок $Li_4Ti_5O_{12}$ с размерами кристаллитов $\sim 30\text{-}60$ нм, удельная ёмкость составила ~ 125 мА·ч/г при 10С.

Для получения порошка ПТЛ авторы [108] в качестве прекурсоров использовали изопропоксид титана, который гидролизovali и растворяли в

азотной кислоте, и нитрат лития, а в качестве топлива – глицин. Сжигание прекурсора проводили при 500°C, синтез ПТЛ – при 750°C в течение 12 ч. Полученный порошок измельчали. Морфология синтезированного порошка приведена на рис. 1.8.

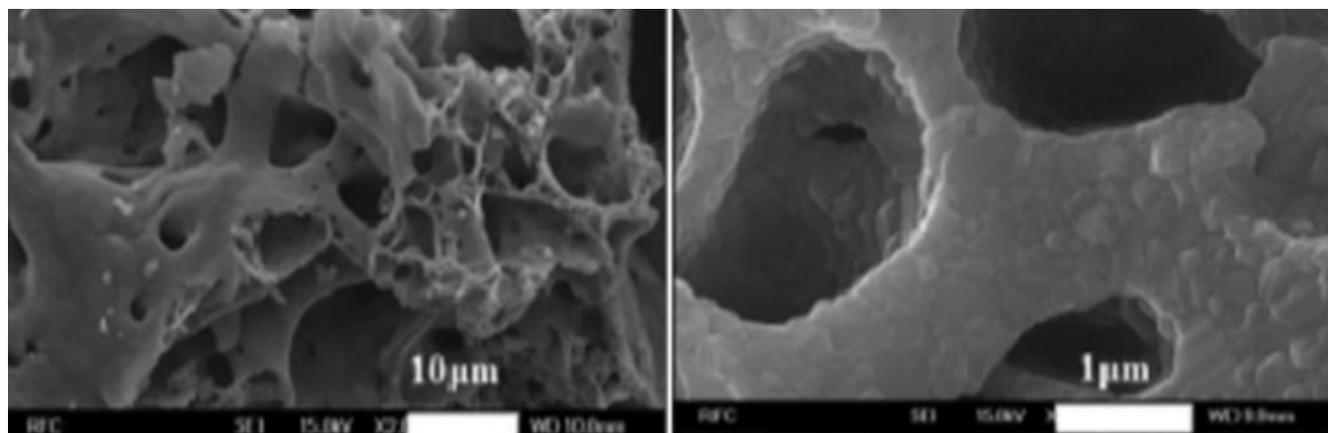


Рисунок 1.8 – Морфология порошка, синтезированного глицин-нитратным методом [108]

Удельная ёмкость материала составила 160 мА·ч/г при 1С и 80 мА·ч/г при 20С.

Авторы работ [109, 110] в качестве восстановителя использовали лимонную кислоту ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$). Прекурсорами ПТЛ служили тетрабутилтитанат и нитрат лития. Нитрат лития растворяли в воде и добавляли лимонную кислоту в молярном соотношении $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 : \text{Li}^+ = 1,5:1$. Тетрабутилтитанат растворяли в этаноле и добавляли раствор лимонной кислоты в соотношении $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 : \text{Ti}^{4+} = 2:1$. При помощи раствора аммиака в растворах создавали $\text{pH} = 6$, а затем растворы смешивали, и полученный раствор упаривали. Полученный прекурсор сжигали в электропечи при 250°C. На рис. 1.9 представлена морфология синтезированного порошка.

Порошок был представлен пористыми агломератами, состоящими из частиц размером 200-300 нм. Удельная ёмкость материала составила 165 мА·ч/г при 0,5С и 115 мА·ч/г при 10С.

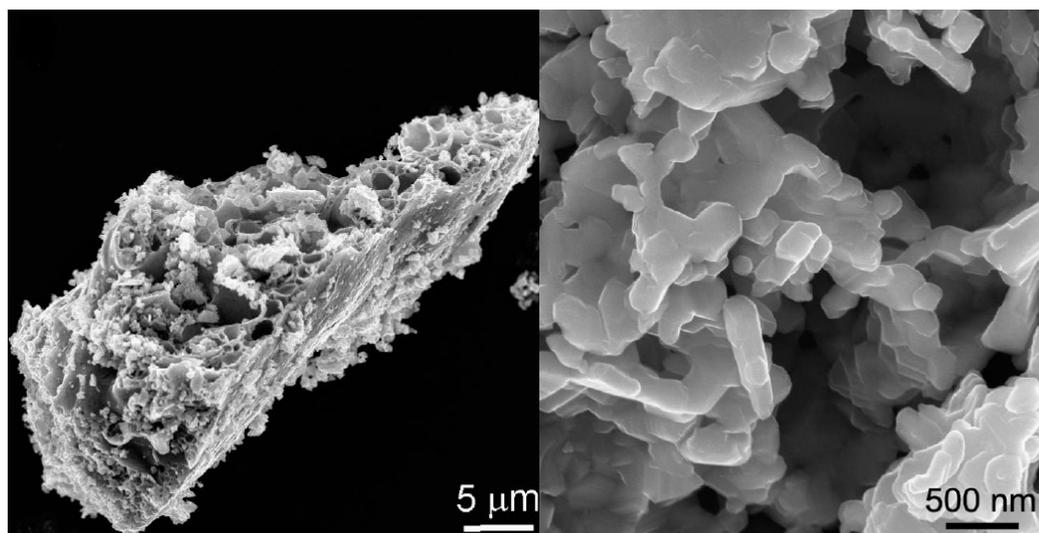


Рисунок 1.9 – Морфология порошка ПТЛ, синтезированного цитратно-нитратным методом [109]

Авторы [111] использовали аланин в качестве топлива для синтеза ПТЛ с однородной морфологией (размер кристаллитов 110 нм). Соотношение аланин : нитраты составляло 5:1. По данным ДТА формирование фазы ПТЛ завершается при 800°C. Полученный продукт не являлся монофазным и содержал рутил в своем составе.

1.3. Способы увеличения электрохимических характеристик анодного материала

Поскольку процесс интеркаляции и деинтеркаляции Li^+ из $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ неизбежно связан с переносом как ионов лития, так и электронов, быстродействие электрода сильно зависит от литий-ионной и электронной проводимости. Электронная проводимость ПТЛ относительно невысока (от 10^{-8} до 10^{-13} См/см) [112-114] из-за запрещенной зоны [115]. Однако после того, как атомы лития внедряются в решетку ПТЛ, появляются дополнительные электроны, которые занимают состояния Ti-3d , и вызывают сдвиг уровня Ферми в сторону зоны проводимости, что делает систему более электронной проводящей. Величина электронной проводимости для фазы $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ намного выше, чем у исходной

фазы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и составляет $\sim 10^{-2}$ См/см [116]. Улучшение электронной проводимости на начальной стадии разряда имеет решающее значение для повышения быстродействия электрода. Для улучшения транспортных свойств ПТЛ легируют ионами металлов и неметаллов, проводят модификацию поверхности (создание покрытий) и оптимизируют морфологию.

1.3.1. Ионное допирование

Допирование применяют для изменения структурных свойств материалов. Небольшое количество примесей других ионов не вызовет значительного изменения структуры оксида, но при этом за счет дефектов в кристаллической решетке может значительно улучшить скорость диффузии ионов и способность переноса заряда, влияя на валентное состояние элементов системы.

С целью улучшения характеристик $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ были проведены обширные исследования, в которых катионы вводили в тетраэдрические положения 8a Li^+ и октаэдрические положения 16d Ti^{4+} , анионные узлы 32e O^{2-} или их комбинации. В результате часть Ti^{4+} переходит в Ti^{3+} с образованием смеси с компенсацией заряда ($\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$), для которой улучшается скорость диффузии ионов и способность переноса заряда.

Количество легирующих ионов, их тип, радиус влияют не только на параметр решетки ПТЛ и морфологию микроструктуры, но также и на структурные свойства и характеристики.

В качестве легирующих ионов, частично замещающих литий в ПТЛ авторами [117-130] было предложено использовать Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} .

ПТЛ, допированный Na ($\text{Na}_x\text{Li}_{4-x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $x = 0,06-0,26$), был синтезирован гидротермальным методом и использован в качестве анода для натрий-ионной батареи [119]. Этот материал продемонстрировал более высокую удельную ёмкость (более 150 мА·ч/г) и стабильность более 800 циклов с небольшим

снижением ёмкости 0,025% за цикл по сравнению с электродом из ПТЛ. Коэффициент диффузии лития был в 1,6 раза выше, чем в чистом $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

Кристаллическая структура и электрохимические свойства ПТЛ, допированного ионами Na и K ($\text{Li}_{4-x-y}\text{Na}_x\text{K}_y\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $x = 0-0,02$ и $y = 0-0,02$), были всесторонне исследованы авторами [121]. Данные РФА и нейтронной дифракции показали, что параметры решетки увеличиваются при допировании Na и K. Щелочные элементы замещают литий в положении 8a. Материал состава в $\text{Li}_{3,98}\text{Na}_{0,01}\text{K}_{0,01}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ имел высокую ёмкость 187 $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$ при 0,1C по сравнению с другими материалами.

Введение в состав ПТЛ ионов магния отрицательно сказалось на однородности структуры и морфологии, что привело к ухудшению электрохимических характеристик. Начальная удельная ёмкость материала состава $\text{Li}_{3,9}\text{Mg}_{0,1}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ составляла 122,5 $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$ при 2C и 119,3 $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$ после 100 циклов [125].

Авторы [131] синтезировали твердофазным методом образец состава $\text{Li}_{4-x}\text{Mg}_x\text{Ti}_{5-y}\text{V}_y\text{O}_{12}$, где Mg^{2+} располагался в тетраэдрических позициях Li^+ , а V^{5+} – в октаэдрических позициях Ti^{4+} . Литий-ионный аккумулятор, изготовленный с применением данного анодного материала, обладал начальной удельной ёмкостью 198 $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$, а спустя 25 циклов разряд–заряда потеря ёмкости составила 5%. По мнению авторов, введение Mg^{2+} и V^{5+} способствует улучшению ионной проводимости материала анода, и, следовательно, увеличению удельной ёмкости.

Гидротермальным методом с последующим коротким процессом прокаливании были получены трехмерные «похожие на цветок» микросферы $\text{Li}_{4-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($x = 0-0,2$) [129] (рис. 1.10).

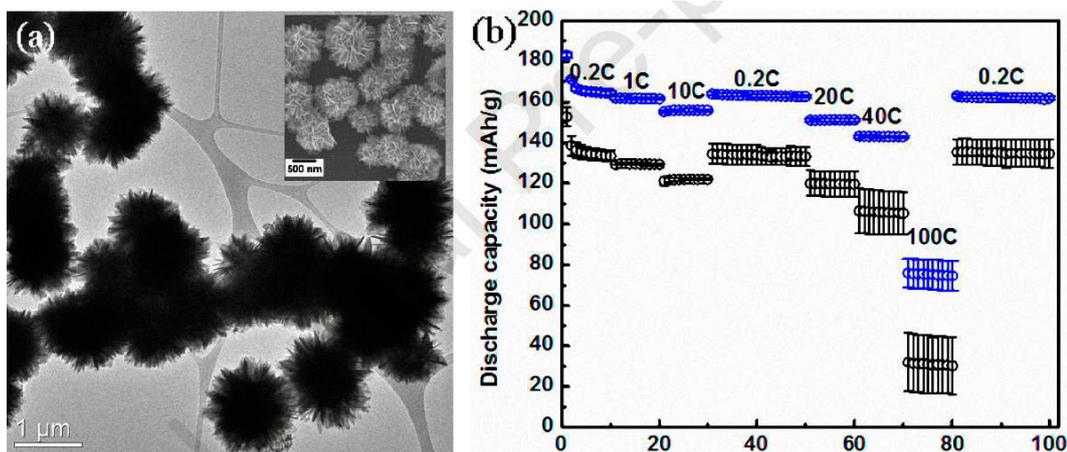


Рисунок 1.10 – Морфология и ёмкость образца $\text{Li}_{3,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ при циклировании [129]

По данным РФА примесные фазы в синтезированном материале отсутствовали, и ионы кальция встроились в кристаллическую решетку полностью. Уточнение по Ритвельду для соединения $\text{Li}_{3,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ показало, что примерно 3,3% октаэдрических 16d позиций ПТЛ заняты Ca^{2+} . Этот материал продемонстрировал более высокую производительность и превосходную стабильность при циклических нагрузках (151 и 143 $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$ при 20C и 40C) по сравнению с чистым ПТЛ (рис. 1.10).

Легирующие добавки Al^{3+} [132, 133], Mn^{2+} [134], Cu^{2+} [135], Zn^{2+} [136], Sr^{2+} [130, 137], также могут занимать тетраэдрические позиции 8a, что увеличивает электронную проводимость, но при этом ухудшает литий-ионную проводимость.

Замена ионов титана на легирующие ионы в октаэдрических позициях 16d влияет на электрохимические характеристики ПТЛ. Некоторые элементы, включая Al^{3+} [137-140], Mn^{4+} [137, 138, 141], V^{5+} [142-145], Fe^{3+} [146-148], Co^{2+} [149, 150], Ni^{2+} [151], Cu^{2+} [152, 153], Zn^{2+} [154-156], Zr^{4+} [157, 158], Ag^+ [159], Sn^{4+} [160, 161], W^{6+} [162], Pb^{2+} [163], Bi^{3+} [164], как было обнаружено увеличивают ёмкость, превышая теоретическое значение в 175 $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$.

Например, материал $\text{Li}_4\text{Ti}_{4,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_{12}$ обеспечил ёмкость 305 $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$ при 0,1C во 2-м цикле, что составляет почти 175% ёмкости LTO [141]. Более высокие электрохимические характеристики, по сравнению с ПТЛ, имел и материал,

допированный железом ($x = 0,1-0,4$). При содержании железа $x = 0,2$ удельная ёмкость составила 251,9 мА·ч/г при нагрузке 20 мА/г, и 192,1 мА·ч/г – при 100 мА/г после 100 циклов [148]. Материал $\text{Li}_4\text{Ti}_{4,94}\text{Co}_{0,06}\text{O}_{12}$ со структурой шпинели был синтезирован с помощью механической активации в шаровой мельнице по высокотемпературной твердофазной реакции с использованием CoCO_3 , TiO_2 и Li_2CO_3 в качестве прекурсоров. Начальную удельную ёмкость материала составила 250, 222, 188, 180, 149 и 118 мА·ч/г при 0,1, 0,2, 1, 2, 5 и 10С, соответственно. Авторы работы [139] синтезировали $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ глицин-нитратным методом с добавлением в качестве легирующего иона Al^{3+} . Начальная ёмкость образца была 221 мА·ч/г, что существенно выше теоретической. Подобные результаты получили и авторы работы [140], которые синтезировали $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ с помощью золь-гель технологии. Спустя 50 циклов разряд-заряда при 1С сохранилось около 98% от начальной ёмкости ЛИА, что связано с небольшим размером кристаллитов (менее 150 нм).

Также проводились исследования по допированию ПТЛ ионами РЗЭ. В работах [165-168] исследовано влияние допирования, синтезированного золь-гель методом $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ лантаном. Размер кристаллитов $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ до введения в состав La^{3+} составлял 300-500 нм, а ёмкость такого образца спустя 200 циклов разряд-заряда при скорости 5С – около 98 мА·ч/г, в то время как образец, допированный La^{3+} , при тех же условиях демонстрировал ёмкость 150 мА·ч/г, что объясняется меньшим размером кристаллитов (100-200 нм). В работе [168] также проводилось исследование влияния допирования La^{3+} образца $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, синтезированного твердофазным методом. Данный образец обладал начальной удельной ёмкостью выше теоретической (206 мА·ч/г) и даже спустя 200 циклов разряд-заряда при скорости 5С ёмкость составила 181 мА·ч/г. По мнению авторов, данный результат объясняется небольшим размером частиц образца (1 мкм), имеющих большую удельную поверхность. Авторы [169] изготовили ЛИА, допированный ионами Y^{3+} с помощью золь-гель технологии. Несмотря на то, что образец демонстрировал относительно небольшую удельную ёмкость (145 мА·ч/г), она сохранялась на

протяжении 1000 циклов при скорости разряд-заряда 10С. Данный результат объясняется небольшим размером частиц (не более 100 нм).

Электронная проводимость ПТЛ может быть улучшена введением ионов с более высоким валентным состоянием, чем замещаемых ионов. Для сохранения электронейтральности часть Ti^{4+} переходит в Ti^{3+} , тем самым увеличивая электронную проводимость материала. Такие легирующие примеси, P^{5+} [170], V^{5+} [142-145], Fe^{3+} [146-148], Ge^{4+} [171, 172], Zr^{4+} [157, 158], Nb^{5+} [173, 174], Mo^{6+} [175, 176], Ru^{4+} [177, 178], Sb^{5+} [179], Ta^{5+} [180-183], W^{6+} [184] и др., используются для улучшения собственной относительно низкой электронной проводимости и улучшения электрохимических характеристик.

Авторами [170] золь-гель методом синтезирован $Li_4Ti_{5-x}P_xO_{12}$ ($x = 0-0,5$). Было установлено, что Ti^{4+} частично переходит в Ti^{3+} . Избыток фосфора приводит к образованию примеси TiO_2 . Также был получен $Li_4Ti_{5-x}V_xO_{12}$ ($x = 0-0,15$), продемонстрировавший хорошие электрохимические свойства почти при всех скоростях заряда / разряда. Электронная проводимость $Li_4Ti_{4,9}V_{0,1}O_{12}$ составляет $1,7 \cdot 10^{-2}$ См/см, что на три порядка выше, чем у ПТЛ [144].

Влияние Ge^{4+} на электрохимические характеристики $Li_4Ti_{4,95}Ge_{0,05}O_{12}$ изучено в [172]. Исследования показали, что электропроводность материала составляет $2,144 \cdot 10^{-3}$ См/см, что связано с повышенным содержанием Ti^{3+} в электроде. Материал продемонстрировал более высокую ёмкость и стабильность при циклическом режиме по сравнению с ПТЛ.

Авторы [158] изготовили анодные материалы $Li_4Ti_{5-x}Zr_xO_{12}$ ($x = 0-0,20$) гидротермальным методом. Было установлено, что количество Ti^{3+} в $Li_4Ti_{4,85}Zr_{0,15}O_{12}$ составляет около 13,0%. Таким образом, ионы Zr^{4+} в образце могут способствовать изменениям валентности, а затем улучшать электронную проводимость материалов для получения лучших электрохимических характеристик. Начальная ёмкость материала составляла 206,4 мА·ч/г и 136,7 мА·ч/г после 500 циклов при 20С.

Допированный молибденом $Li_4Ti_{4,85}Mo_{0,15}O_{12}$ был синтезирован твердофазным методом [176]. Электронная проводимость материала после

допирования Mo значительно увеличилась, со временем не уменьшалась и оставалась стабильной (1 См/см), тогда как для ПТЛ уменьшалась до 10^{-7} См/см через неделю.

В [177] материалы состава $\text{Li}_4\text{Ti}_{4,95}\text{Ru}_{0,05}\text{O}_{12}$ был синтезирован также твердофазным методом. Было установлено, что допирование Ru влияет на электронную структуру и улучшает электрохимические характеристики ПТЛ. Повышение электронной проводимости материала обеспечило удельную ёмкость 222, 183 и 132 мА·ч/г при 1, 5 и 10С соответственно.

Авторы [180] исследовали $\text{Li}_4\text{Ti}_{4,95}\text{Ta}_{0,05}\text{O}_{12}$ и считают, что повышенная электронная проводимость является результатом восстановления некоторого количества Ti^{4+} в Ti^{3+} , где компенсация заряда происходит за счет электронов.

В настоящее время большая часть исследований сосредоточена на комплексном допировании. Синергетический эффект может быть получен за счет применения двух или более легирующих добавок.

Для улучшения электрохимических характеристик была предложена стратегия совместного допирования Mg^{2+} и Zr^{4+} [185]. Синергетическая роль совместного допирования Mg/Zr привела к увеличению параметра решетки, объема ячейки и длины связи Li-O, и к повышению стабильности структуры и эффективности цикла. Таким образом, ёмкость $\text{Li}_{3,98}\text{Mg}_{0,2}\text{Ti}_{4,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_{12}$ составила 180,5 мА·ч/г и 98,6% от этого значения при 10С после 500 циклов.

Авторы [186] исследовали синергетические эффекты допирования Ca и Sm на кристаллическую структуру и электрохимические характеристики $\text{Li}_{4-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{5-y}\text{Sm}_y\text{O}_{12}$ ($x = 0-0,05$ и $y = 0-0,05$). Уточнение Ритвельдом данных нейтронной дифракции показало, что Ca^{2+} занял тетраэдрическую 8a позицию, а Sm^{3+} занял октаэдрическую позицию 16d. Совместное допирование Ca-Sm уменьшило поляризацию электрода, увеличило обратимость окисления и восстановления, уменьшило сопротивление передачи заряда и повысило коэффициент диффузии Li^+ . Однако, транспортные свойства и стабильность характеристик циклирования не были значительно улучшены. Твердофазным методом успешно было синтезирован $\text{Li}_3\text{Ti}_4\text{CoCrO}_{12}$ [187]. По данным РФА ионы Co^{2+} и Cr^{3+} занимают

исходные позиции Li^+ и Ti^{4+} соответственно. Полученный материал показал начальную зарядную ёмкость 155,1 мА·ч/г при 0,2С. Электрохимические характеристики аналогичны недопированному ПТЛ. Таким образом, совместное допирование некоторых элементов, несмотря на то, что может способствовать проводимости ПТЛ, не влияет на его электрохимические характеристики.

Замещение ионов O^{2-} в октаэдрических узлах $32e$ ионами неметаллов, например F^- [9, 188, 189] и Br^- [190-192], также оказывает влияние на проводимость. Авторы [189] успешно синтезировали нанолиты ПТЛ, допированные фтором. Допирование F не только увеличивало электронную проводимость, но также увеличивало устойчивость структуры к интеркаляции/деинтеркаляции лития, улучшало скоростные характеристики и характеристики циклирования. Материал показали более высокую удельную ёмкость 172, 163, 151, 137, 124, 112 и 101 мА·ч/г при плотности тока 0,2, 0,5, 1, 2, 3, 4 и 5 А/г соответственно. При допировании Cl^- синтезированы 3D-материалы [193]. Ион Cl^- предпочитает замещать ион O^{2-} , не нарушает морфологию ПТЛ, и обеспечивает более высокую начальную ёмкость 182 мА·ч/г.

Допирование широко используется для устранения проблем с проводимостью. В качестве легирующих примесей было изучено большинство элементов, включая редкоземельные элементы. Некоторые ионы эффективно способствуют увеличению проводимости ПТЛ, некоторые не влияют на ПТЛ, а некоторые, наоборот, оказывают отрицательное влияние на электрохимические характеристики.

В настоящее время одноэлементное допирование хорошо изучено. О влиянии двойных или более легирующих ионов на электрохимические характеристики информации относительно мало; сообщается что синергетический эффект может быть создан большим количеством легирующих примесей.

1.3.2. Модификация поверхности пентатитаната лития

Несмотря на то, что допирование ионами позволяет увеличить электрохимические характеристики материала, более значительное влияние на них оказывают создание покрытий и морфология. Модификация поверхности может не только улучшить поверхностную проводимость материала электрода, но также улучшить контакт между ПТЛ и электролитом, в некоторых случаях подавить разложение электролита на поверхности ПТЛ и снизить сопротивление переноса заряда. Углерод - один из самых привлекательных материалов для покрытия поверхностей благодаря его низкой стоимости, простоте приготовления и универсальности происхождения. Исследования показали, что источник углерода, его содержание и толщина могут повлиять на характеристики электрода ПТЛ (ёмкость, производительность или стабильность циклов).

Авторы [194] исследовали влияние содержания углерода на характеристики электрода $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$, полученного двухступенчатым прокаливанием и золь-гель методом синтеза ПТЛ. В качестве источника углерода использовали β -циклодекстрина. Было обнаружено, что содержание углерода около 5 мас. % в $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ является оптимальным с точки зрения электрохимических характеристик (начальная ёмкость 167,1 мА·ч/г при 5С с сохранением ёмкости 93,3% после 100 циклов и 125,4 мА·ч/г после 100 циклов при 20С). Гибридный материал из ПТЛ и графена, содержащего два графеновых проводящих каркаса ($\text{G} @ \text{LTO} @ \text{G}$) был получен в [195]. Электрод $\text{G} @ \text{LTO} @ \text{G}$ продемонстрировал ёмкость 168,6 мА·ч/г при 5С и отличную стабильность при циклических нагрузках (163,8 мА·ч/г после 1000 циклов). Авторы [196] предложили использовать этиленгликоль в качестве источника углерода и стабилизатора для контроля роста частиц и успешно получили микросферический композит из покрытых углеродом наночастиц ПТЛ, полученных из этиленгликоля, и восстановленного оксида графена ($\text{C}/\text{LTO}/\text{rGO}$). Ёмкость материала составила 94% после 3000 циклов при 10С и 93% после 1000 циклов при 60С. Изучение

электродов показало, что нанесение углеродного покрытия на ПТЛ может эффективно предотвращать прямой контакт наночастиц ПТЛ с электролитом, блокировать побочные реакции и значительно улучшать стабильность при циклическом воздействии.

Помимо традиционного углеродного покрытия, были изучены материалы с покрытием из переходных металлов и оксидов (Ag, Cu, Zn, TiO₂, SnO₂, CeO₂, SiO₂ и др.). Покрытие из Ag, Cu, Zn дает матрицу с высокой проводимостью для введения Li⁺, улучшая электронную проводимость. Покрытие легко получить термическим разложением соответствующей соли (например, AgNO₃, Cu(NO₃)₂ т.д.) без применения восстановительной среды. Авторы [197] получили золь-гель-гидротермальным методом ПТЛ, покрытым слоем серебра. Содержание Ag оказывает значительное влияние на электрохимические характеристики готового композита. ПТЛ с 5 мас. % Ag продемонстрировал наиболее высокую ёмкость 186,34 мА·ч/г при 0,5С в диапазоне потенциалов 1,0-2,5 В, что выше, чем у других образцов, и сохранил 92,69% от исходного значения ёмкости после 100 циклов (89,17% при 10С).

Модифицирование коммерческого ПТЛ наноразмерным слоем Cu (2-4 нм) с помощью химического нанесения покрытия позволило улучшить электропроводность композитов LTO/Cu улучшилась в 2,3 раза (до 7,15·10⁻¹⁰ См/см). Композиты продемонстрировали отличные характеристики скорости и устойчивость к циклическим нагрузкам. Среднее напряжение разряда батареи значительно увеличилось, температура ее поверхности снизилась, ёмкость повысилась с 78,4 до 87,9% после 8000 циклов при 3С.

Твердофазным методом с последующим термическим разложением получены композиты Li₄Ti₅O₁₂/Ag-Cu с использованием AgNO₃ и Cu(NO₃)₂·3H₂O в качестве прекурсоров [198]. Удельная ёмкость материала повысилась на 12,5% при 10С.

Авторы [199] создавали покрытия Zn при помощи микроволнового излучения. Процесс включал в себя двухэтапную ионную адсорбцию и восстановление с помощью микроволнового излучения. Длительность процесса 6

минут. Толщина слоя Zn увеличивалась с увеличением концентрации $Zn(NO_3)_2$ под воздействием микроволнового излучения. Ёмкость материала составляла 78,1% при 10С от ёмкости при 0,2С.

Нанесение оксидного покрытия TiO_2 позволило увеличить электрохимические характеристики материала [200]. Полученный композит продемонстрировал высокую ёмкость 212 мА·ч/г при 10С, и сверхвысокую ёмкость до 103 мА·ч/г при 150С. Стабильность работы материала – 80% от начальной ёмкости после 1000 циклов при 60С. Улучшение характеристик связано со снижением сопротивления поверхности композита, по сравнению с ПТЛ.

Гидротермальный метод с последующим прокаливанием был получен композит $Li_4Ti_5O_{12}/SnO_2$ [201]. Для композита, полученного при 130°C, удельная ёмкость первого разряда составляла 556,4 мА·ч/г при 1С, а после 200 циклов стабильная ёмкость 253,2 мА·ч/г сохранялась в диапазоне 0,5-1,0 V. Покрытие SnO_2 способствует увеличению диффузии Li^+ и позволяет получить анодный материал для литий-ионных аккумуляторов большой мощности и длительным сроком службы.

Авторы [202] синтезировали наносферический порошок $LTO@CeO_2$ методом соосаждения, который продемонстрировал ёмкость 152 мА·ч/г после 180 циклов при 10С без заметного снижения ёмкости и отличную обратимую ёмкость. Авторы считают, что поскольку $LTO@CeO_2$ продемонстрировал значительное улучшение электрохимических характеристик по сравнению с исходным ПТЛ, это указывает на то, что покрытие CeO_2 резко повысило не только электрическую проводимость ПТЛ, но и коэффициент диффузии ионов лития ПТЛ. Авторы [203] считают, что покрытие CeO_2 может увеличивать концентрацию катионных дефектов на границе раздела, которая образует проводящий межфазный слой между ПТЛ и CeO_2 .

1.3.3. Оптимизация морфологии

Контроль морфологии является эффективным способом улучшения электродных характеристик ПТЛ с помощью создания одномерных (1D), двумерных (2D) или трехмерных (3D) структур: наностержней, нановолокон, нанопроволок, нанотрубок и нанолистов. Увеличение площади поверхности и уменьшение размеров кристаллитов способствует сокращению диффузионного пути ионов лития и электронов и лучшему контакту между материалом электрода и электролита.

Авторы [204] получили наностержни $\text{Na}_x\text{Li}_{4-x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ модифицированным щелочным гидротермальным способом: сначала наночастицы анатаза трансформировали в наностержни Na-Ti-O/H-Ti-O , затем натрийзамещённые наностержни Li-Ti-O могут быть получены путем ионного обмена между Na и Li , и наконец, наностержни $\text{Na}_x\text{Li}_{4-x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ были сформированы при прокаливании. Ёмкость такого материала была близка к теоретической ёмкости 175 $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$ и имела высокие циклические характеристики 20С.

Одномерные нановолокна ПТЛ, допированные Co^{2+} были получены с помощью одностадийного контролируемого метода электропрядения после прокаливании [205]. Были получены гладкие нановолокна длиной до десятков микрометров и диаметром около 500 нм. Ёмкость нановолокон ПТЛ, допированных Co^{2+} была 140,1 $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$ и достигала 136,5 $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$ после 200 циклов при 5С. Подобно нановолокну, нанопроволоки ПТЛ также демонстрируют высокие электрохимические свойства из-за укороченного пути диффузии ионов Li^+ и способствуют передаче заряда между поверхностью ПТЛ и электролитом. Поверхностно-фторированные нанопроволоки ПТЛ/восстановленный оксид графена были получены с помощью гидротермального метода. Они имели ёмкость 132,6 $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$ при 10С и хорошую циклическую стабильность (95% после 300 циклов при 5С). Авторы [206] синтезировали композиты ПТЛ/углеродные нанотрубки с твердофазным методом. Полноэлементный аккумулятор $\text{LiCoO}_2/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ продемонстрировал высокие циклические характеристики с

ёмкостью до 143,9 мА·ч/г, при этом потеря ёмкости составила всего 4,2% при 5С после 500 циклов.

2D-нанолисты со сверхмалой толщиной, более высокой удельной поверхностью и более коротким диффузионным путем обеспечивают более активные центры взаимодействия электрод / электролит, и имеют большие перспективы для создания высокоскоростных литий-ионных аккумуляторов [207].

Нанолисты ПТЛ, покрытые углеродом были получены гидротермальным методом с последующей технологией CVD. Материал имел высокую обратимую ёмкость 146 мА·ч/г при 10С, а потеря ёмкости при 5С после 400 циклов составила 5% [208]. Гидротермальным методом были получены 1D наностержни ПТЛ с однородным распределением по размерам (200-500 нм) и 2D нанолисты толщиной от 10-50 нм (рис. 1.11), которые показали высокую удельную ёмкость 177,7 и 230,7 мА·ч/г соответственно при нагрузке 20 мА/г.

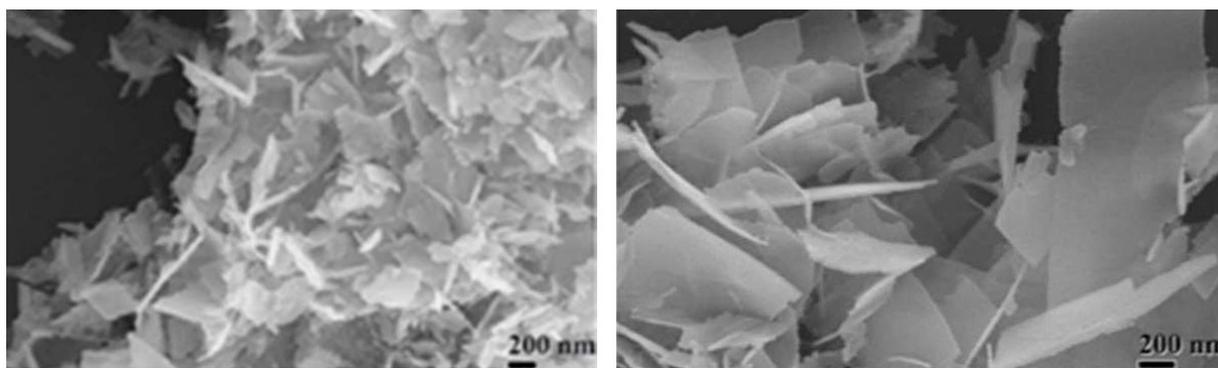


Рисунок 1.11 – Морфология наностержней (слева) и нанолистов (справа) [208]

Нанолистовые материалы увеличивают контакт между электролитом и электродом, демонстрируя отличные циклические характеристики, и, вероятно, могут служить в качестве многообещающего анодного материала для литий-ионных аккумуляторов.

Трёхмерная (3D) структура как правило обеспечивает плотный контакт между частицами, что позволяет сократить диффузионный путь лития, а также способствует внедрению для электролита в матрицу активного материала. Авторы [209] получили плотно упакованные субмикросферы ПТЛ с высокой плотностью утряски 1,2 г/см³ простым легко масштабируемым СВС методом при использовании в качестве прекурсоров буюксида титана (IV), ацетата лития и гексадециламина. Порошок ПТЛ с диаметром частиц 400-600 нм имел высокую

удельную ёмкость 144,5 мА·ч/г при 10С, и после 500 циклов имел ёмкость 97,3% от начальной. По сравнению коммерческим ПТЛ, электрохимические характеристики микросфер ПТЛ с трехмерной иерархической полый структурой были значительно улучшены [210]. ПТЛ со сферическими частицами размером 0,5 мкм можно синтезировать гидротермальным методом с последующей термообработкой [211]. Ёмкость этого материала составила 109,6 мА·ч/г при 55С.

Хотя одномерные и двумерные наноструктуры обычно обладают превосходными электрохимическими характеристиками, очень большая площадь поверхности и низкая плотность утряски наноматериалов приводят к более быстрой дезактивации активной массы, сопровождаемой быстрым спадом ёмкости и низкой объемной плотностью энергии полной батареи. Трехмерная наномикроструктура может быть сформирована путем наматывания и наложения одномерных и двумерных наноструктур, что имеет преимущества как наноструктур, так и микронных структур за счет более короткого пути диффузии и более высокой плотности частиц.

Заключение

Анализ литературных данных свидетельствует о том, что одним из наиболее простых и эффективных методов является твердофазный метод с применением механоактивации. В качестве прекурсора титана предпочтительней использовать рутил, а не анатаз. Механизм образования пентатитанат лития изучен, определена энергия активации первой стадии процесса, однако для второй стадии эти данные отсутствуют. Глицин-нитратный метод является весьма простым и перспективным, и может быть альтернативным твердофазному. Оптимальные режимы синтеза ПТЛ требуют уточнения.

ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1. Исходные вещества и реактивы

Для синтеза материалов на основе пентатитаната лития и проведения анализов применяли следующие вещества и реактивы:

- тетрабутилат титана $C_{16}H_{26}O_4Ti$, «тех», ТУ 6-09-2738-75;
- рутил TiO_2 , «осч» ТУ 6-09-3811-79;
- карбонат лития Li_2CO_3 «хч», ТУ 6-09-3728-83;
- цирконил азотнокислый 2-водный $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ «чда», ТУ 6-09-1406-76;
- алюминий азотнокислый 9-водный $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ «осч», ТУ 6-09-3657-74;
- лантан азотнокислый 6-водный $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ «хч», ТУ 6-09-4676-83;
- марганец азотнокислый 6-водный $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ «чда», ТУ 6-09-4011-75.
- кислота азотная HNO_3 «осч», ГОСТ 11125-84;
- глицин NH_2CH_2COOH «ч», ГОСТ 5860-75;
- лимонная кислота $C_6H_8O_7$, имп. CAS 77-92-9;
- сажа TIMCAL SUPER C45, имп. CAS 1333-86-4;
- н-метил-2-пирролидон (NMP), имп. CAS 872-50-4;
- поливинилденфторид $-(C_2H_2F_2)_n-$, имп. (Solef® PVDF);
- гексафторофосфат лития $LiPF_6$, 99,9%, имп. CAS 21324-40-3.

2.2. Методики проведения экспериментов

2.2.1. Синтез порошков $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ твердофазным методом

Для синтеза порошков ПТЛ порошки рутила и карбоната лития смешивали в соотношении $\text{Li}:\text{Ti} = 0,832:1$ (избыток 4 мол. % лития необходим для компенсации его потери при высокотемпературном синтезе [45, 67]). Длительность механообработки смеси в планетарной мельнице варьировали в интервале 1-120 мин. Отношение массы шаров и массы смеси составляло 20:1.

После механообработки порошки просеивали через сито 62 мкм и подвергали термообработке в муфельной печи при 650-800°C в течение 2 ч (скорость нагрева 10°C/мин). Для исследования кинетики твёрдофазного взаимодействия карбоната лития с рутилом смеси после механообработки насыпали в корундовую лодочку слоем 1 мм, которую помещали в трубчатую печь, предварительно нагретую до необходимой температуры (650-850°C), и выдерживали в течение 5-720 мин.

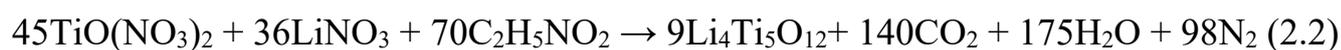
2.2.2. Синтез порошков $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ глицин-нитратным методом

Синтез $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ осуществляли следующим образом. Осадок, образовавшийся при гидролизе тетрабутилата титана дистиллированной водой, отделяли от раствора фильтрованием, пятикратно промывали дистиллированной водой ($\text{T}:\text{Ж} = 1:15$) и растворяли в 10-% ном избытке концентрированной HNO_3 . К полученному раствору добавляли при перемешивании карбонат лития из расчета достижения соотношения $\text{Li}:\text{Ti} = 0,8:1$, лимонную кислоту (отношение $\text{CitH}_3/\Sigma\text{Me} = 0\div 1,85$), а затем глицин в количестве, обеспечивающем соотношение его и суммарного количества нитрат-ионов в растворе – G/N в интервале от 0,2 до 1,2:

$$G / N = \frac{n(\text{Gly})}{n(\text{NO}_3)} \quad (2.1),$$

где $n(\text{Gly})$ – количество глицина (моль); $n(\text{NO}_3)$ – суммарное количество NO_3^- в растворе (моль).

Согласно уравнению реакции (2.2) получения $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ соотношение G/N составляет $\sim 0,56$:



Водно-органическую смесь упаривали в кварцевом стакане при температуре 80°C до состояния геля, который помещали в нагретую до 500°C муфельную печь на 5 мин. При этом происходило воспламенение, сопровождавшееся бурным выделением газообразных продуктов реакции, и образованием твердого продукта реакции («пепла») – прекурсора ЛТО. С целью удаления соединений углерода, азота и формирования микроструктуры $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, «пепел» подвергали термообработке в интервале температур $550\text{-}800^\circ\text{C}$ (скорость нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$). Изотермическая выдержка составляла от 0,5 до 6 часов.

2.3. Приборы и аппараты

Механообработку/механоактивацию смесей рутила и карбоната лития проводили в планетарной мельнице Pulverisette-5 (Fritsch) при постоянной скорости ротора 400 об/ мин. Мелющими телами служили шары диаметром 10 мм из частично стабилизированного диоксида циркония ($m_{\text{ш}}:m_{\text{м}} = 20:1$). Объем барабанов составлял по 250 мл. Для изучения процесса механоактивации смеси использовали систему мониторинга давления и температуры GTM (Fritsch).

Перемешивание и упаривание растворов осуществляли на магнитной мешалке с подогревом US-1500S.

Синтез и термообработку прекурсоров проводили в печи KL 15/12 (ThermConcept). Скорость нагрева составляла $10^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Гомогенизацию прекурсора с графитом и связующим веществом осуществляли в мельнице SamplePrep 8000M (SPEX), нанесение суспензии на алюминиевую фольгу – с помощью аппликатора ZAA 2300 (Zehntner testing instruments), удаление связующего – в вакуумном сушильном шкафу Vacuum Oven (HFS). Electrodes нарезают при помощи лабораторной обжимной машины Press Cutter CR20xx (Gelon), аккумуляторы собирали на прессе GUN-CCM20 Pressure Gauge (Gelon)

2.4. Физические и физико-химические методы исследования образцов

Морфологию исходных веществ, прекурсоров и продуктов синтеза изучали с использованием электронного микроскопа Vega-3 (TESCAN).

Гранулометрический состав образцов определяли на лазерном дифракционном микроанализаторе Analysette-22 (Fritsch) в интервале от 0,1 до 200 мкм.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов предварительно растертых в агатовой ступке выполняли на дифрактометре D2 PHASER (Bruker) (Ni фильтр, CuK_α). Дифрактограммы снимали в интервале углов $10^\circ \leq 2\Theta \leq 70^\circ$ с шагом $0,02^\circ$. Фазы идентифицировали с использованием базы данных JCPDS PDF2. Расчеты содержания фаз и оценку размера кристаллитов проводили при помощи программы TOPAS 5.0.

Измерение удельной площади поверхности образцов проводили методом низкотемпературной адсорбции газа на установке Quadrasorb SI/Kr (Quantachrome Instruments) при температуре жидкого азота (77,35 K), адсорбатом служил азот марки 5.0 с чистотой 99,999%. Для калибровки объема измерительных ячеек использовали гелий марки 6.0 (99,9999%). Величину удельной поверхности рассчитывали методом БЭТ по нескольким точкам изотермы в диапазоне P/Ps от 0,05 до 0,30.

Дифференциальный термический анализ (ДТА/ТГ) образцов выполняли на дериватографе EXSTAR TG/DTA 7300 (SII) (корундовые тигли, нагрев с постоянной скоростью 25°C/мин).

Состав газообразных продуктов, выделяющихся при нагревании, анализировали с помощью квадрупольного масс-спектрометра THERMOSTAR (Pfeiffer Vacuum). Продувку печного пространства (для отвода выделяющихся в процессе нагревания газов) проводили осушенным воздухом (воздух из компрессора пропускали через колонку с силикагелем). Скорость продувки воздуха составляла 200 мл/мин.

Электрохимические исследования образцов осуществляли с помощью потенциостата-гальваностата СТ-4008 (NEWARE), а также с помощью компьютеризированной системы АЗВРИК 10мА-5В (НТТ Бустер) в тефлоновых ячейках по трёхэлектродной схеме: рабочий электрод из пентатитаната лития, вспомогательный электрод и электрод сравнения из металлического лития. Диапазон циклирования составлял от 3 до 1 В.

2.5. Методика сборки электрохимической ячейки и измерения удельной ёмкости

2.5.1. Сборка ячейки

Сборку электрохимической ячейки осуществляли по следующей методике.

В стальном барабане мельницы Spex ball mill 8000 (2 стальных шара диаметром 2 мм) гомогенизировали в течение 25 мин 10% масс. PVDF (0,036 г) и 10% масс. С (0,036) с добавлением органического растворителя н-метилпирролидон (NMP) в количестве 900 мкл. Далее к гомогенной смеси добавили 80% масс. активного вещества (0,288 г) и еще 100 мкл NMP. Смесь гомогенизировали в течение 5 минут.

Получившуюся суспензию с помощью аппликатора Automatic Film Applicator Zehntner ZAA 2300 наносили равномерным слоем (125 нм) на алюминиевую фольгу с углеродным покрытием и сушили при 70°C в вакуумном сушильном шкафу в течение 1 ч. Далее высушенные анодные полосы прокатывали вальцами, постепенно уменьшая толщину прокатки на 30% до образования гладкой блестящей поверхности. Из прокатанных полос нарезали аноды диаметром 16 мм, которые сушили при 110 градусах под вакуумом в течение 12 ч. Сборку электрохимической ячейки в аргоновом боксе осуществляли по схеме, представленной на рис. 2.1.

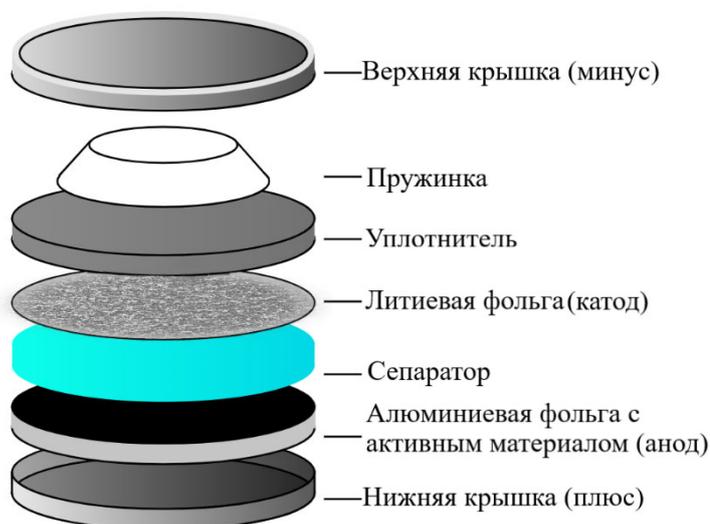


Рисунок 2.1 – Сборка электрохимической ячейки

На стальную крышку (плюс) помещали алюминиевую фольгу с активным материалом сверху (анод), добавляли с помощью дозатора 1 каплю коммерческого электролита LiPF_6 (электролит, на схеме не показан), для предотвращения соприкосновения катода и анода помещали сепаратор (фильтр из микрофибры) и добавляли еще 82 мкл LiPF_6 , далее в центр ячейки помещали стальной уплотнитель с прижатым к нему металлическим литием (катод), направленным вниз, сверху устанавливали пружинку, и все закрывали верхней крышкой (минус) с помощью ручного прессы ($P = 100 \text{ МПа}$).

2.5.2. Измерение удельной ёмкости электрохимической ячейки

Электрохимические ячейки, изготовленные из порошков на основе $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ помещали в потенциостат-гальваностат для измерения их удельной ёмкости и циклируемости при разных токовых нагрузках.

С помощью программы BTSDA Neware для всех образцов выставляли следующий режим тестирования: циклирование образцов при напряжении от 1 до 2 В по 5 циклов при 0,5С, 1С, 2С, 5С, 10С, 20С, 40С (1С – скорость, при которой аккумулятор разряжается за 1 ч (табл. 2.1)).

Таблица 2.1 – Сила тока, подаваемая на образец, при разных токовых нагрузках

Скорость циклирования, С	Время полного цикла разряд-заряд, мин	I, мА
0,5	240	0,7245
1	120	1,449
2	60	2,898
5	24	7,245
10	12	14,49
20	6	28,99
40	3	57,97

Завершающей стадией было циклирование при скорости 0,5 или 1С.

Силу тока для каждого образца рассчитывали по уравнению:

$$I = \frac{175 \cdot m}{t} \quad (2.1)$$

где I – сила тока, подаваемая на образец, мА; m – масса активного материала, нанесенного на алюминиевую фольгу (0,00828 г), г; t – время, соответствующее половине цикла, ч; 175 – теоретическая ёмкость ПТЛ, мА·ч/г.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ
ГЛАВА 3. ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ

3.1. Механоактивация смеси прекурсоров

Исходными реагентами для синтеза ПТЛ служили карбонат лития и рутил со средним размером частиц 22 мкм и 38 мкм соответственно. Механообработку (механоактивацию) смеси осуществляли в планетарной мельнице в течение 1-120 мин (см. Методическую часть). После механообработки смеси изучали методом РФА (рис. 3.1).

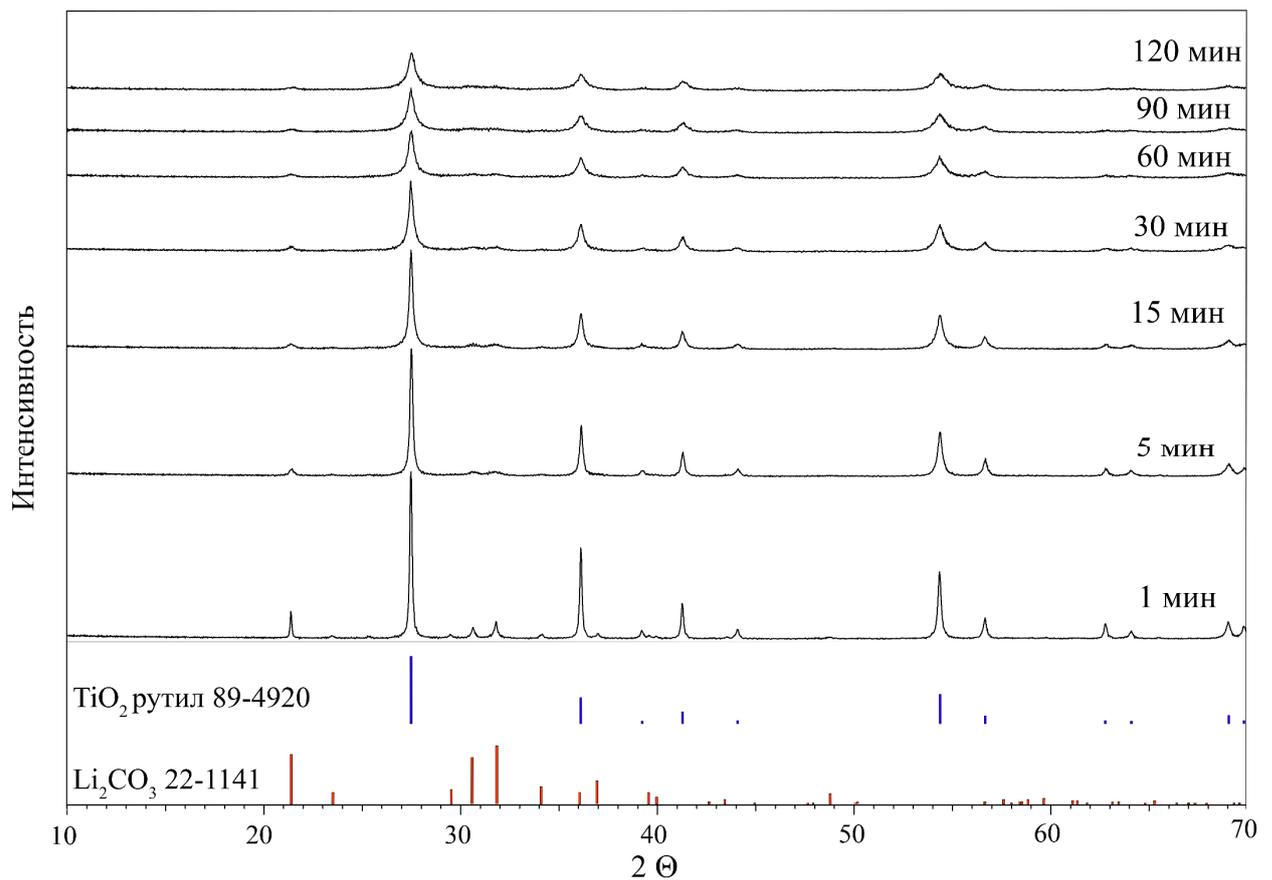


Рисунок 3.1 – Дифрактограммы смесей Li_2CO_3 - TiO_2 после механообработки в течение 1-120 мин

Как и ожидалось увеличение длительности механообработки/механоактивации (τ_{MA}) приводит к уменьшению интенсивности рефлексов Li_2CO_3 (JCPDS № 22-1141) и рутила (JCPDS № 89-4920) и их уширению, что свидетельствует о разупорядочении кристаллической решетки прекурсоров ПТЛ, при этом значительное снижение интенсивности рефлексов карбоната лития происходит довольно быстро (в течение первых 5 мин). За это время размер кристаллитов (D) фазы Li_2CO_3 уменьшается более чем в 5 раз (со 110 нм до 20 нм), а затем незначительно (до 14 нм) при увеличении продолжительности механообработки до 120 мин. Рутил активируется медленнее, чем карбонат лития. Основное уменьшение размеров кристаллитов фазы рутила происходит после 30 мин (с 380 нм до 65 нм), при этом наблюдается значительное увеличение микронапряжений (ϵ) в решетке (рис. 3.2). После 120 мин механообработки размер кристаллитов фазы рутила снижается до 26 нм.

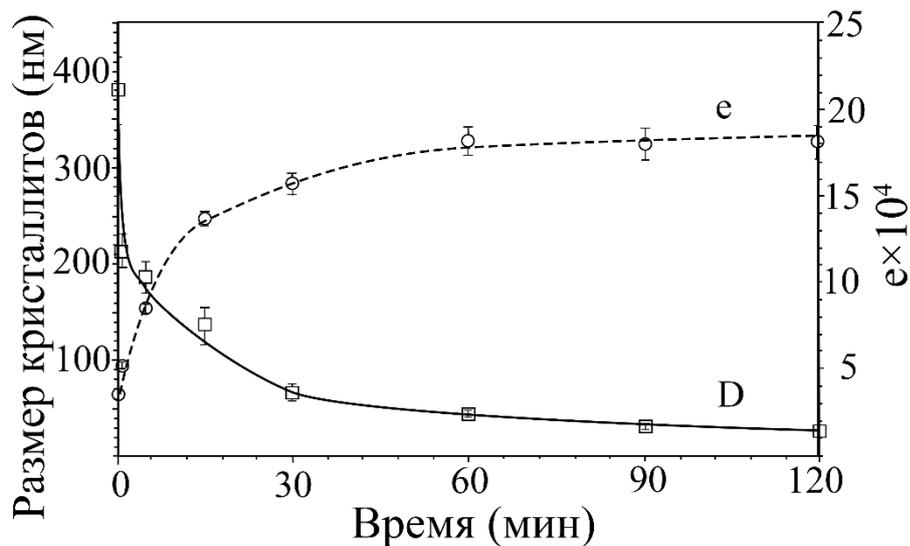


Рисунок 3.2 – Влияние длительности механообработки (механоактивации) на размер кристаллитов рутила (D) и микронапряжения (ϵ)

Необходимо отметить, что помимо исходных компонентов других посторонних фаз, в частности ZrO_2 – материала шаров и барабанов, обнаружено не было. Однако, можно предположить, что в результате механоактивации образовались зародыши фазы Li_2TiO_3 , поскольку ранее [212] на примере системы LiOH-TiO_2 была показана такая возможность.

Согласно результатам лазерной гранулометрии и измерениям $S_{уд}$ механоактивированных смесей, измельчение реагентов происходит в первые 15 мин механообработки (средний размер агрегатов частиц уменьшается до 0,65 мкм, а $S_{уд}$ возрастает до 6,9 м²/г), после чего процессы агрегации и уплотнения порошка усиливаются: средний размер и прочность агрегатов увеличиваются, а удельная поверхность уменьшается (табл. 3.1). При этом наблюдается линейная корреляция между средним размером агрегата и удельной поверхностью порошковой смеси.

Таблица 3.1. Средний размер агрегатов частиц и $S_{уд}$ механоактивированной смеси карбоната лития и рутила

Длительность УЗ при измерении, мин	Средний размер, мкм						
	Длительность механоактивации, мин						
	1	5	15	30	60	90	120
1	11,71±0,35	4,67±0,14	0,68±0,03	0,92±0,05	4,33±0,13	6,40±0,19	7,69±0,24
3	11,70±0,35	4,17±0,13	0,64±0,03	0,68±0,03	3,07±0,09	5,86±0,18	6,98±0,21
5	11,72±0,35	4,01±0,12	0,67±0,03	0,69±0,04	2,43±0,07	4,63±0,14	6,36±0,19
$S_{уд}, \text{м}^2/\text{г}$	3,9±0,2	6,3±0,3	6,9±0,3	6,7±0,3	6,2±0,3	5,7±0,3	4,9±0,2

Морфология смесей прекурсоров после механоактивации в течение 1-120 мин представлена на рис. 3.3. После 1 мин в смеси присутствуют преимущественно обломки частиц исходных реагентов размером до 50 мкм, при этом ~30% имеет размер менее 5 мкм. После 5 мин механообработки основная часть порошка – это частицы Li_2CO_3 и TiO_2 до 5 мкм и агрегаты из субмикронных частиц. Наименьший размер агрегатов, как и в случае лазерной гранулометрии, наблюдается в порошке после 15 мин механоактивации. При дальнейшем увеличении $t_{МА}$ наблюдается увеличение размера агрегатов (рис. 3.3).

Подводимая энергия свыше 15 мин механоактивации частично расходуется на разупорядочение кристаллической решетки рутила и накопление дефектов, а также на разогрев системы. В течение 5 мин с начала механообработки температура газов внутри барабана практически не изменяется, после чего

начинает увеличиваться: через 15 мин – до 44°C, через 60 мин – до 72°C, а через 120 мин достигает значения 78°C (рис. 3.4).

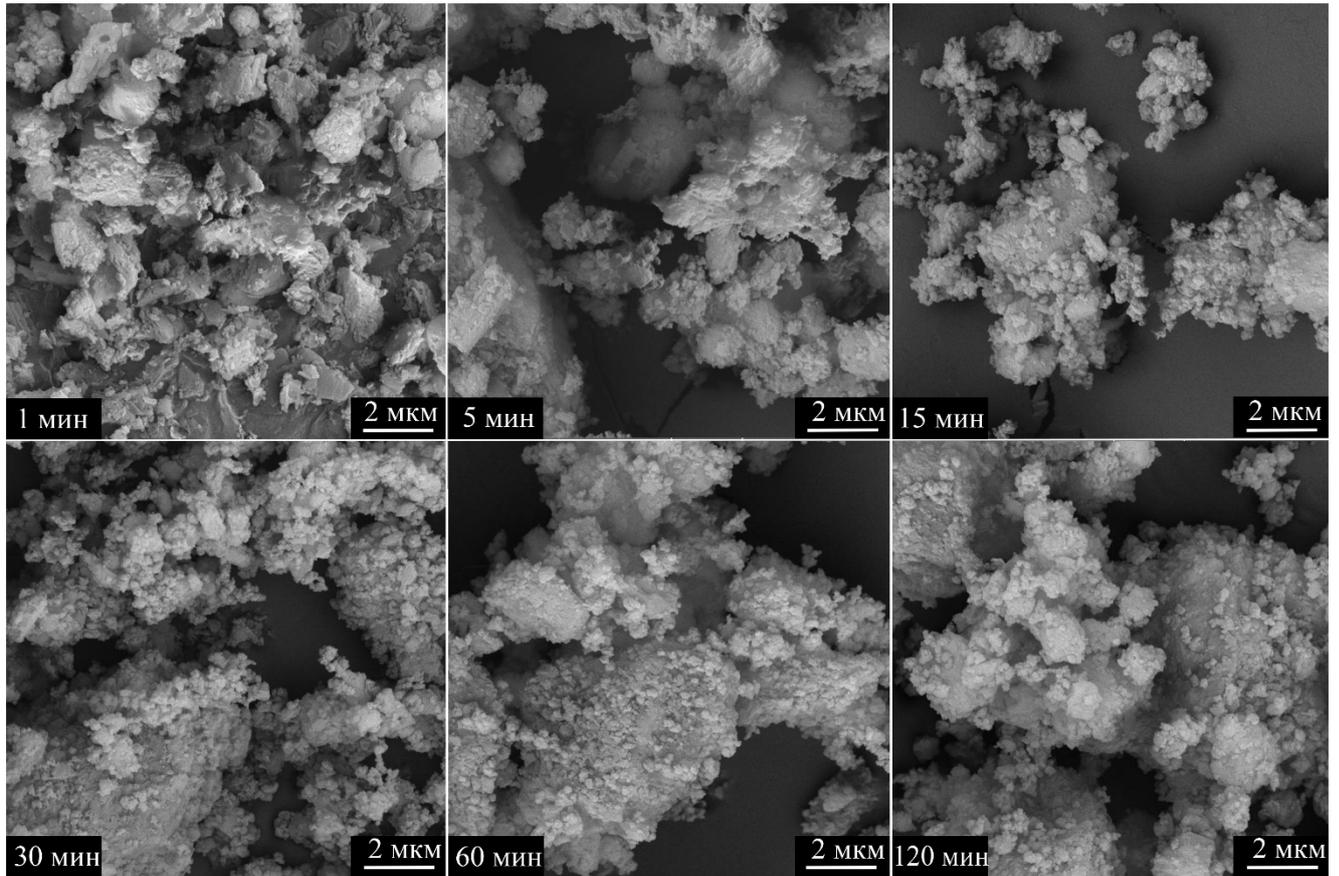


Рисунок 3.3 – Морфология механоактивированных смесей Li₂CO₃-рутил

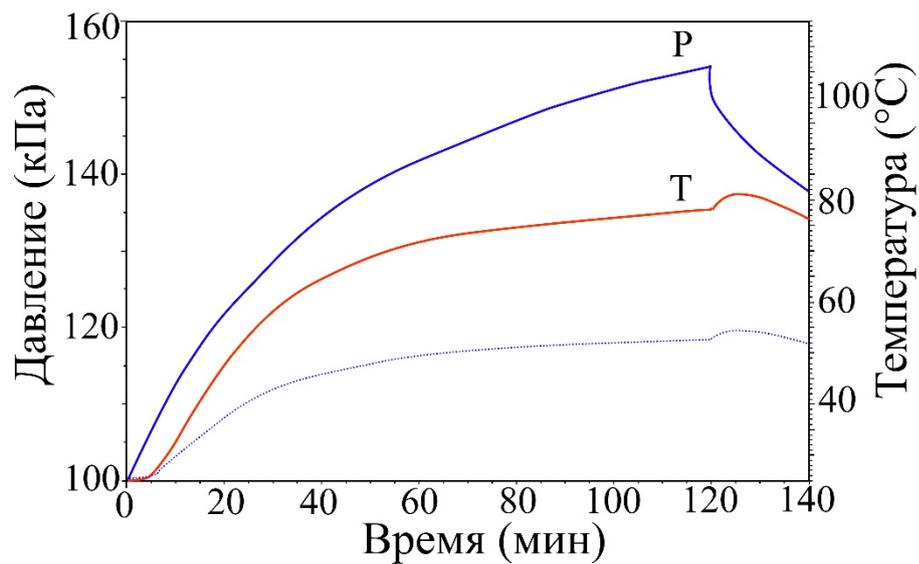


Рисунок 3.4 – Эффект длительности механоактивации на температуру (Т) и давление газов (Р) внутри барабана

Давление внутри барабана также начинает возрастать – через 120 мин в 1,5 раза превышает первоначальное. Повышение давления отчасти связано с нагревом газов (рассчитанное по уравнению Клайперона-Менделеева значение давления в замкнутой системе при нагреве указано точечной линией на рис. 3.4.), но в большей степени – с разрушением кристаллической решетки Li_2CO_3 и выделением газообразного CO_2 .

После прекращения механического воздействия на систему (через 120 мин после начала) в течение 5 мин температура газовой среды увеличивается до 81°C вследствие инерционности системы (прекращение воздушного охлаждения барабана и передача тепловой энергии от барабана газам), а затем начинает снижаться.

Давление газов после остановки мельницы, наоборот, резко снижается (рис. 3.4), предположительно, вследствие сорбции газов поверхностью частиц механоактивированной смеси.

3.2. ДТА/ТГ-МС механоактивированных порошков

Порошки смеси Li_2CO_3 с рутилом после механоактивации были изучены методом ДТА/ТГ. Выделяющуюся в процессе нагрева газовую смесь изучали при помощи квадрупольного масс-спектрометра.

На рис. 3.5 представлены дериватограммы механоактивированных смесей и результаты масс-спектрометрии. В температурном интервале от 50°C до 350°C наблюдается удаление влаги ($M/z = 18$) из механоактивированных порошков (максимум при $100\text{-}140^\circ\text{C}$). С увеличением $t_{\text{МА}}$ с 1 до 60 мин величина потери массы смеси увеличивается с 0,8% до 3%, а после 120 мин снижается до 2,5% вследствие образования более жестких агрегатов (уменьшения удельной поверхности) (табл. 3.1), которые в меньшей степени сорбируют влагу из окружающей среды.

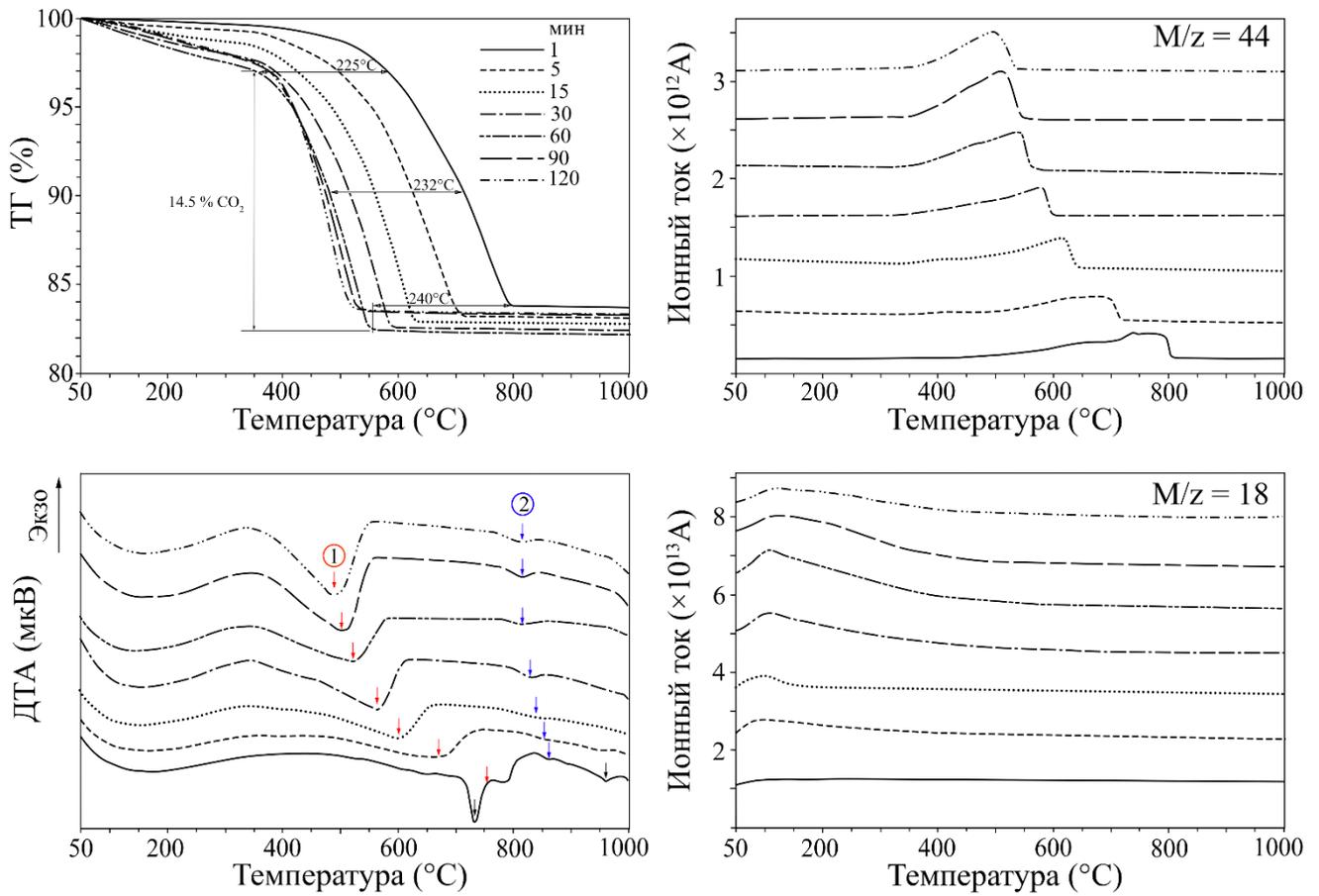


Рисунок 3.5 – ДТА/ТГ-МС механоактивированных смесей

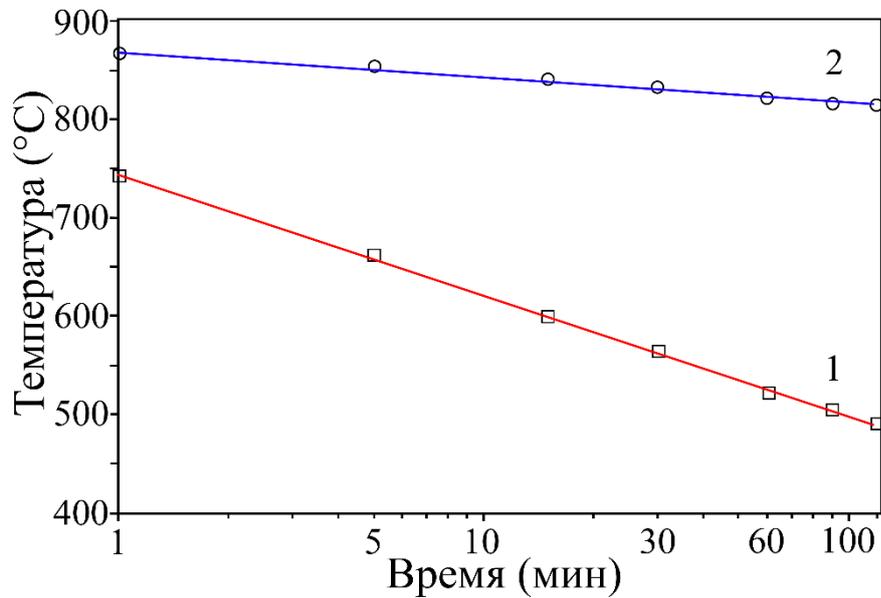


Рисунок 3.6 – Влияние длительности механоактивации на положение эндозэффектов синтеза Li_2TiO_3 (1) и $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (2)

На кривой ДТА образца с $\tau_{\text{МА}} = 1$ мин проявляется несколько эндоэффектов. Протяженный от $\sim 450^\circ\text{C}$ до 810°C связан с образованием Li_2TiO_3 , плавлением Li_2CO_3 (733°C) и его разложением. В этом интервале наблюдается выделение CO_2 (потеря массы 15,9%) максимум концентрации которого в продувочном газе достигается при 745°C . Небольшой эндоэффект при 866°C связан, очевидно, с образованием $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (уравнение 1.2). Эндоэффект, обусловленный плавлением карбоната лития, отсутствует в образцах с $\tau_{\text{МА}} \geq 5$ мин. При увеличении $\tau_{\text{МА}}$ с 1 до 120 мин температура экстремумов эндоэффектов синтеза Li_2TiO_3 (1 на рис. 3.6) и $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (2 на рис. 3.6) снижается по логарифмическому закону: с 743 и 866°C до 490 и 814°C соответственно. Кроме того, это смещение на $\sim 230^\circ\text{C}$ после $\tau_{\text{МА}} = 60$ мин более значительно, по сравнению со смещением при аналогичной длительности механоактивации в бисерной мельнице ($\sim 100\text{-}140^\circ\text{C}$) [60, 64]. Полученные результаты согласуются с данными работы [63], где для механоактивированной в течение 4 ч смеси Li_2CO_3 и TiO_2 эндотермический пик синтеза $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ наблюдался при 809°C (при экстраполяции наших данных – при 807°C). Длительность механоактивации оказывает влияние на потери массы в интервале от 350°C до 810°C : с увеличением $\tau_{\text{МА}}$ от 1 до 120 мин они снижаются вследствие частичного разложения карбоната лития с 15,9% до 13,8%.

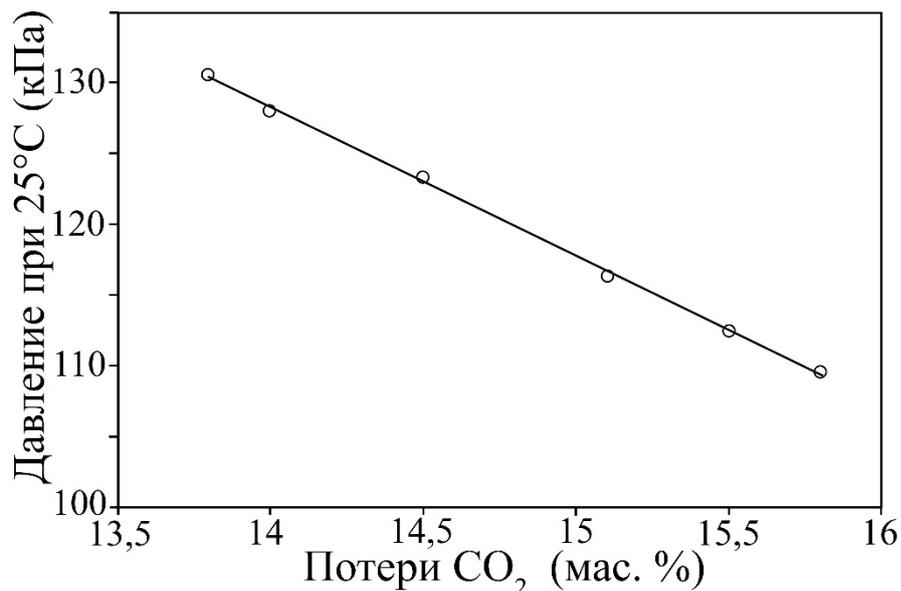


Рисунок 3.7 – Зависимость изменения массы механоактивированной смеси и давления газа в барабане (при 25°C)

Величина потерь массы механоактивированной смеси за счет выделения CO_2 коррелирует с давлением газов при 25°C в барабане (рис. 3.7), что свидетельствует о протекании механохимических процессов.

3.3. Эффект механоактивации смеси реагентов на синтез $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

С целью установления влияния условий механоактивации на содержание фазы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ механоактивированные смеси подвергали термообработке в условиях кратковременной изотермической выдержки в муфельной печи.

Содержание $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ в продуктах термообработки определяли по дифрактограммам.

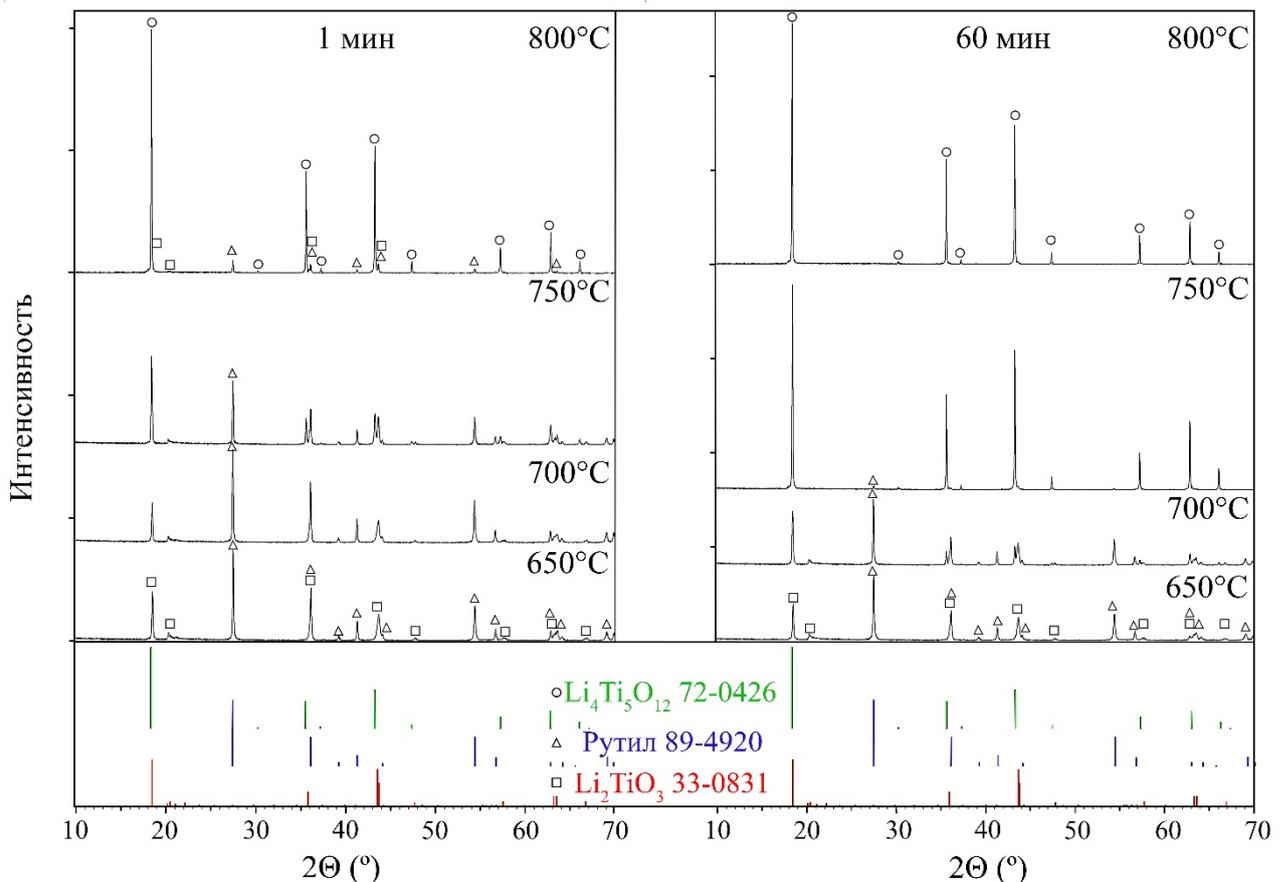


Рисунок 3.8 – Дифрактограммы смеси Li_2CO_3 – рутил после механообработки в течение 1 мин (слева) и 60 мин (справа) и термообработки при разной температуре

Дифрактограммы продуктов термообработки (650-800°C) смесей Li_2CO_3 и TiO_2 после их механоактивации в течение 1 и 60 мин представлены на рис. 3.8, остальные дифрактограммы приведены на рис. 3.9-3.13.

Основными фазами в образцах после термообработки при 650°C являются рутил и Li_2TiO_3 (JCPDS № 33-0831), фаза $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ практически отсутствует. Повышение температуры термообработки и длительности механоактивации способствует увеличению интенсивности рефлексов фазы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (JCPDS № 72-0426) и снижению интенсивности рефлексов рутила. Фаза $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ в образцах с $\tau_{\text{МА}} = 1$ и 60 мин, становится доминирующей после термообработки их при 800°C и 750°C соответственно.

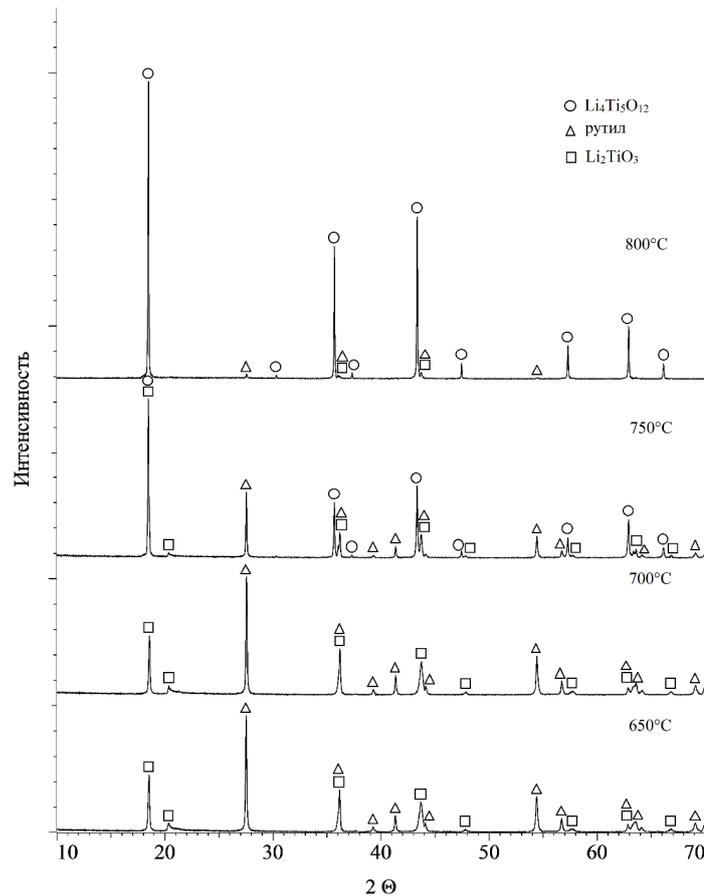


Рисунок 3.9 – Дифрактограммы смеси Li_2CO_3 – рутил после механообработки в течение 5 мин и термообработки при разной температуре

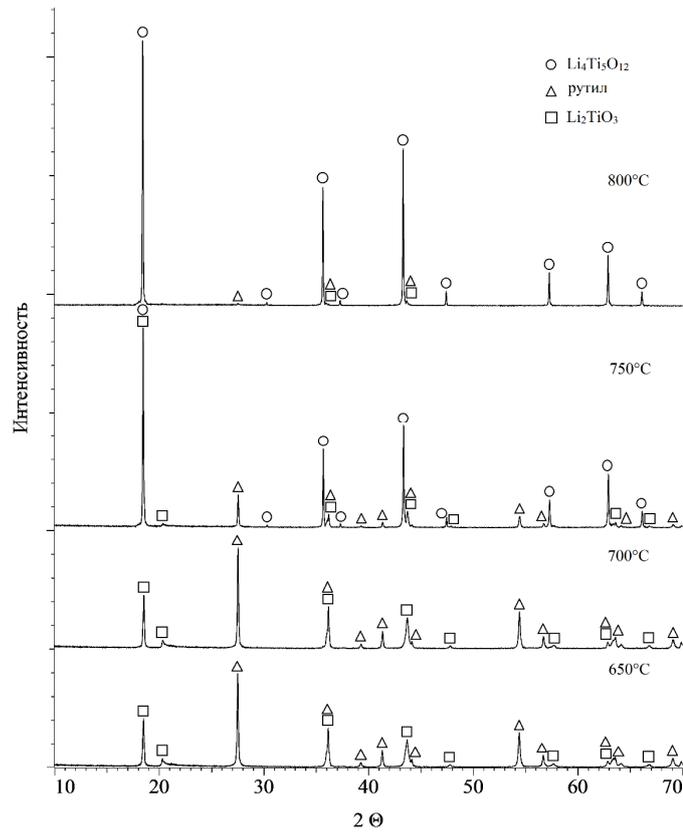


Рисунок 3.10 – Дифрактограммы смеси Li_2CO_3 – рутил после механообработки в течение 15 мин и термообработки при разной температуре

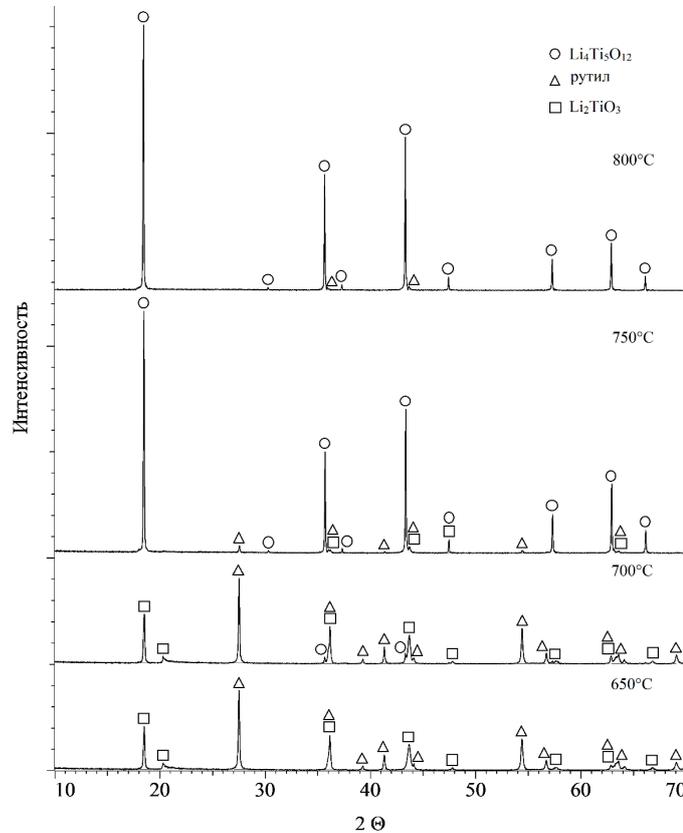


Рисунок 3.11 – Дифрактограммы смеси Li_2CO_3 – рутил после механообработки в течение 30 мин и термообработки при разной температуре

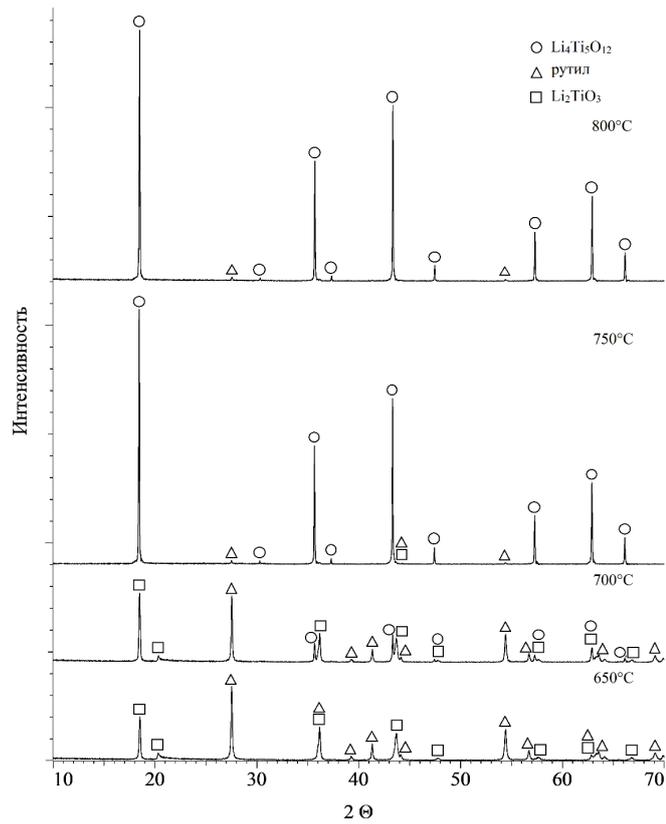


Рисунок 3.12 – Дифрактограммы смеси Li_2CO_3 – рутил после механообработки в течение 90 мин и термообработки при разной температуре

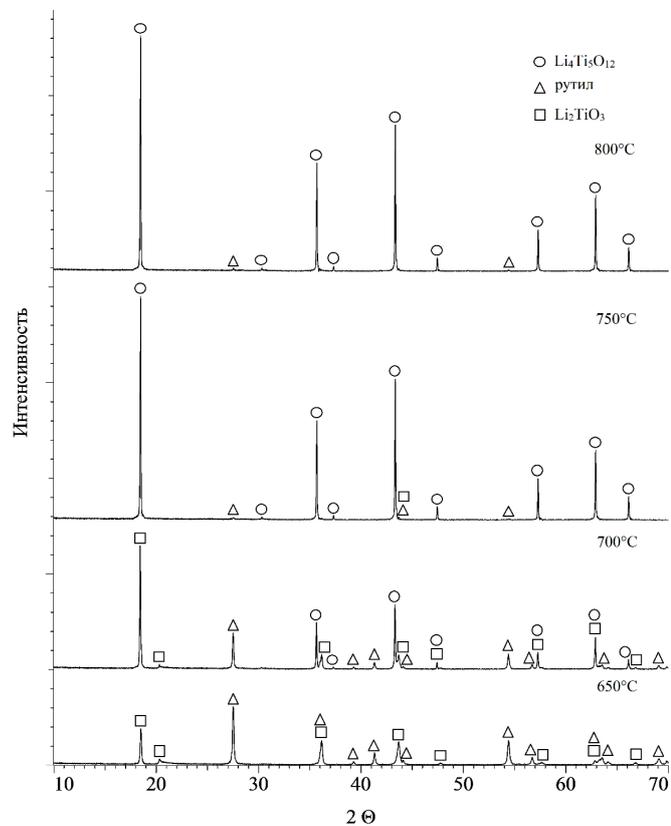


Рисунок 3.13 – Дифрактограммы смеси Li_2CO_3 – рутил после механообработки в течение 120 мин и термообработки при разной температуре

На рис. 3.14 (верх) представлено влияние длительности механоактивации и температуры изотермической выдержки (2 ч) на содержание фазы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. При 650°C содержание фазы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ в образцах составляет менее 4% и мало зависит от длительности механоактивации смесей. При 700°C с увеличением длительности механоактивации оно увеличивается до 55%. Наиболее интенсивный рост содержания фазы наблюдается для образцов после 60 мин механоактивации.

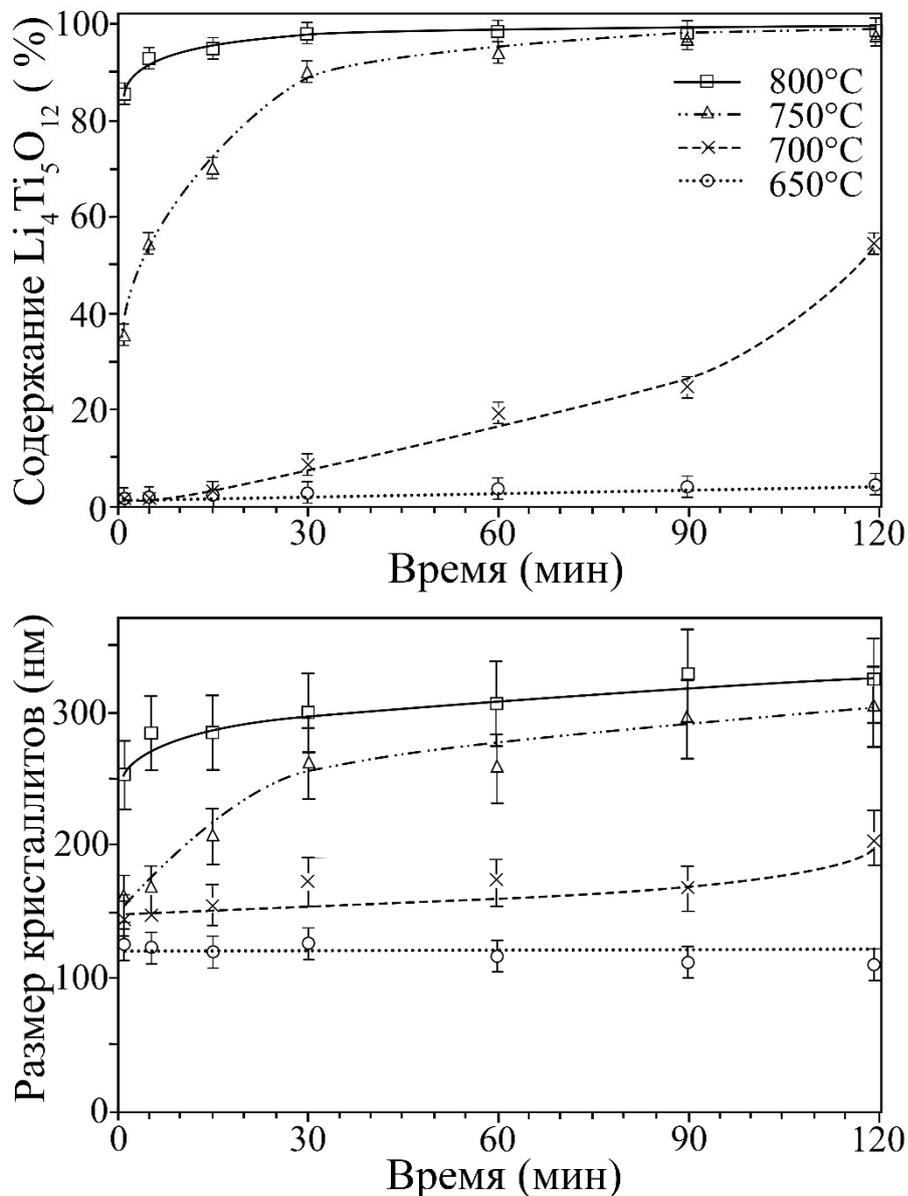


Рисунок 3.14 – Влияние длительности механоактивации смеси Li_2CO_3 – рутил на содержание (верх) и размер кристаллитов (низ) фазы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

Наиболее отчетливо влияние механоактивации смесей на фазовый состав проявляется на образцах, синтезированных при 750°C : с увеличением длительности механоактивации с 1 до 60 мин содержание $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ увеличивается с 35% до 94%, дальнейшее увеличение длительности механоактивации до 120 мин повышает содержание фазы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ всего на $\sim 3\%$. Термообработка при 800°C механоактивированных в течение 30-120 мин смесей позволяет получить практически монофазный продукт.

Таким образом, увеличение длительности механоактивации снижает температуру и ускоряет реакцию синтеза $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, при этом размер кристаллитов целевой фазы также увеличивается (рис. 3.14, низ) и после 2 ч изотермической выдержки составляет ~ 300 нм.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что механоактивация смеси компонентов оказывает значительное влияние на первую стадию синтеза $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ – образование Li_2TiO_3 (уравнение 1.1), снижая температуру процесса за счет образования зародышей Li_2TiO_3 [212] и уменьшения его энергии активации взаимодействия компонентов [66]. Влияние механоактивации смеси (хотя и в меньшей степени) проявляется и на второй стадии синтеза (уравнение 1.2). При температуре $\geq 700^{\circ}\text{C}$ увеличение длительности механоактивации смеси способствует увеличению содержания фазы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, тогда как при 650°C длительность механоактивации практически не влияет на содержание $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (близко к нулю). По-видимому, энергия активации для второй стадии достаточно велика и температуры 650°C недостаточно для преодоления энергетического барьера. Для системы при 700°C отчетливо видно, что механоактивация смеси с $t_{\text{МА}} \geq 30$ мин позволяет ускорить реакцию синтеза. Снижение энергии активации процесса происходит, вероятно, в первую очередь за счет механоактивации рутила, о чем свидетельствует линейная корреляция между содержанием $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ в образцах после термообработки при 750°C и характеристиками микроструктуры рутила (размеры кристаллитов и микронапряжения) в смесях после их механоактивации (рис. 3.15).

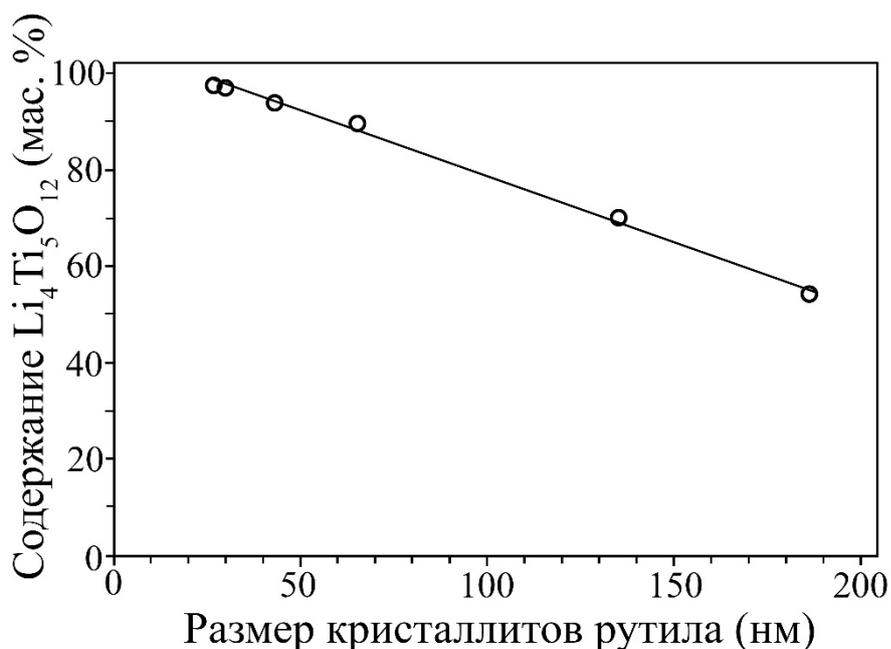


Рисунок 3.15 – Влияние размера кристаллитов фазы рутила на содержание $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ в продукте термообработки при 750°C механоактивированной смеси

Также, как и при использовании бисерных мельниц [60, 66, 67] оптимальной является $\tau_{\text{МА}} = 60$ мин. Однако, в отличие от бисерных мельниц, обеспечивающих снижение температурного интервала взаимодействия Li_2CO_3 с TiO_2 , эффект механоактивации в мельнице Р-5 более значительный (230°C против $100\text{-}140^\circ\text{C}$).

3.4. Кинетические закономерности твердофазной реакции

Для установления кинетических закономерностей второй стадии синтеза $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ смеси карбоната лития и рутила после механоактивации в течение 1 и 60 мин помещали в корундовой лодочке в нагретую до заданной температуры печь и выдерживали в течение определенного времени, после чего лодочку извлекали и помещали в эксикатор. После охлаждения порошков в них методом РФА определяли содержание фаз (рис. 3.16-3.21).

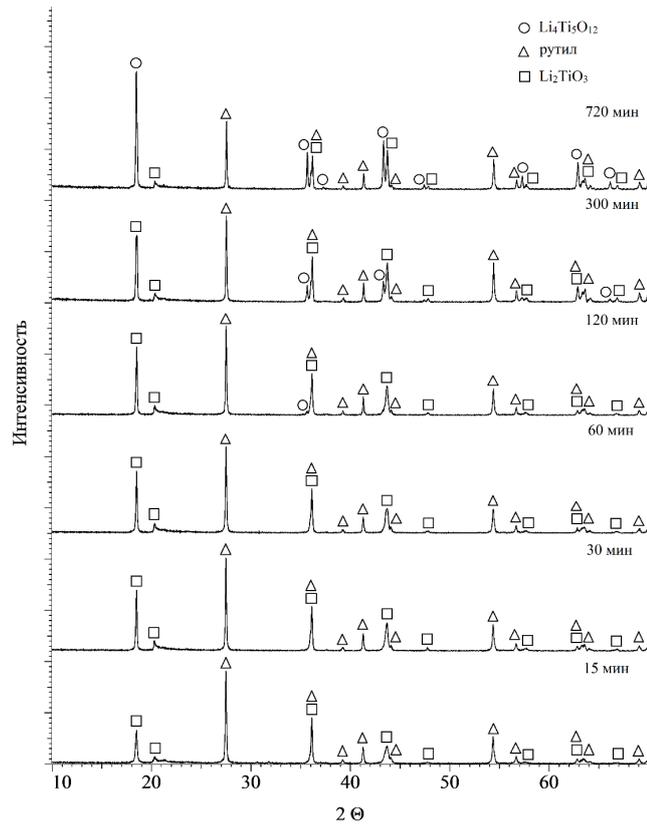


Рисунок 3.16 – Дифрактограммы смеси Li_2CO_3 – рутил после механообработки ($\tau_{\text{МА}} = 1$ мин) и термообработки при 700°C в течение разного времени

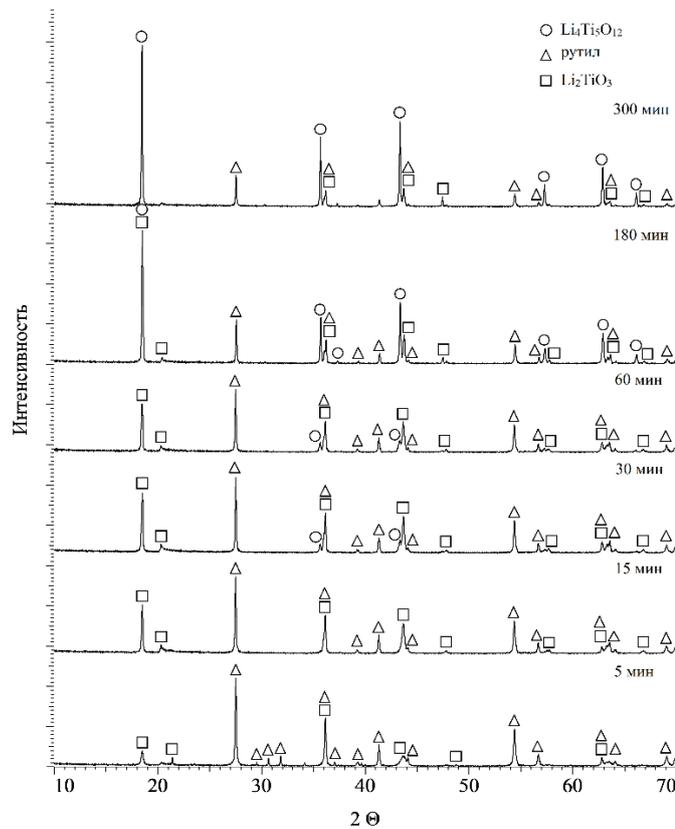


Рисунок 3.17 – Дифрактограммы смеси Li_2CO_3 – рутил после механообработки ($\tau_{\text{МА}} = 1$ мин) и термообработки при 750°C в течение разного времени

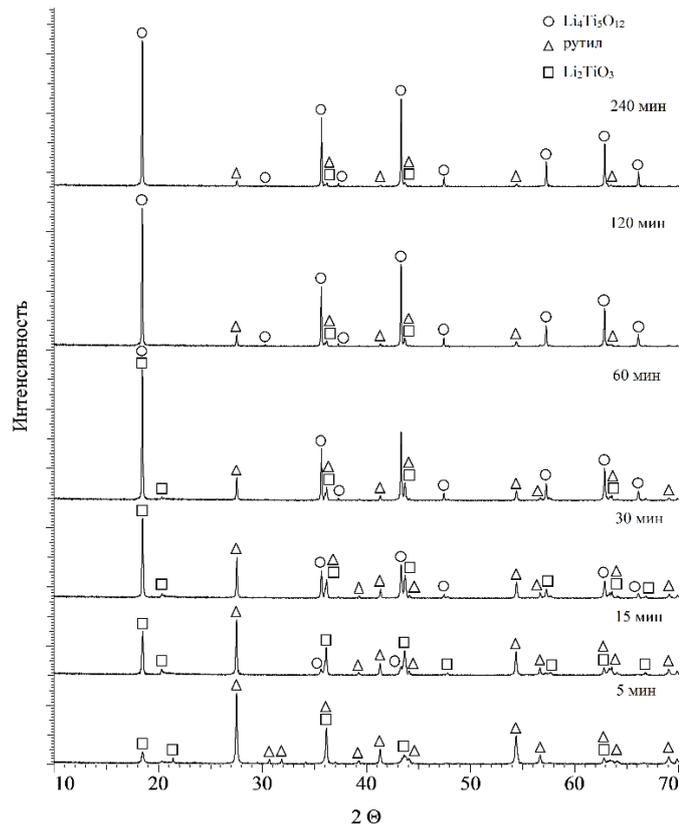


Рисунок 3.18 – Дифрактограммы смеси Li_2CO_3 – рутил после механообработки ($\tau_{\text{МА}} = 1$ мин) и термообработки при 800°C в течение разного времени

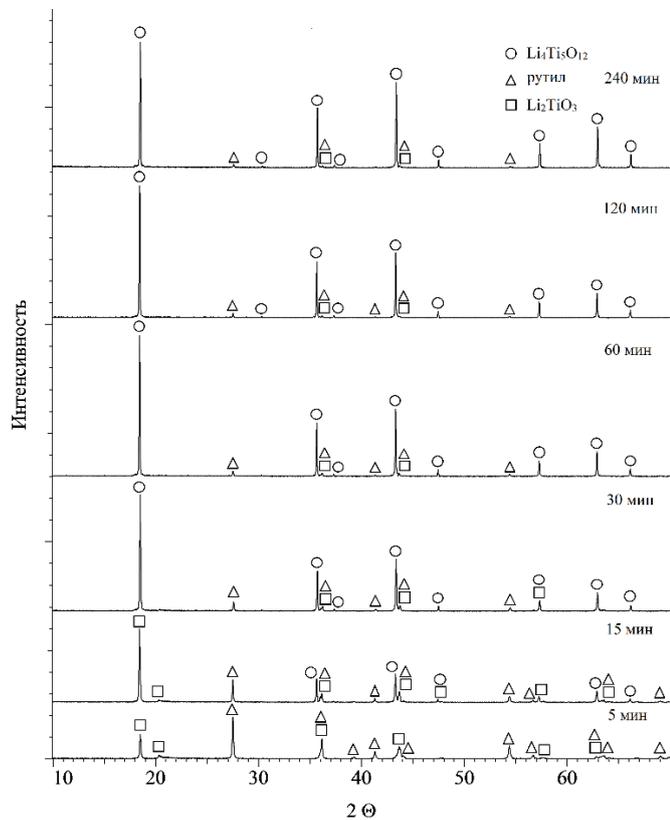


Рисунок 3.19 – Дифрактограммы смеси Li_2CO_3 – рутил после механообработки ($\tau_{\text{МА}} = 1$ мин) и термообработки при 850°C в течение разного времени

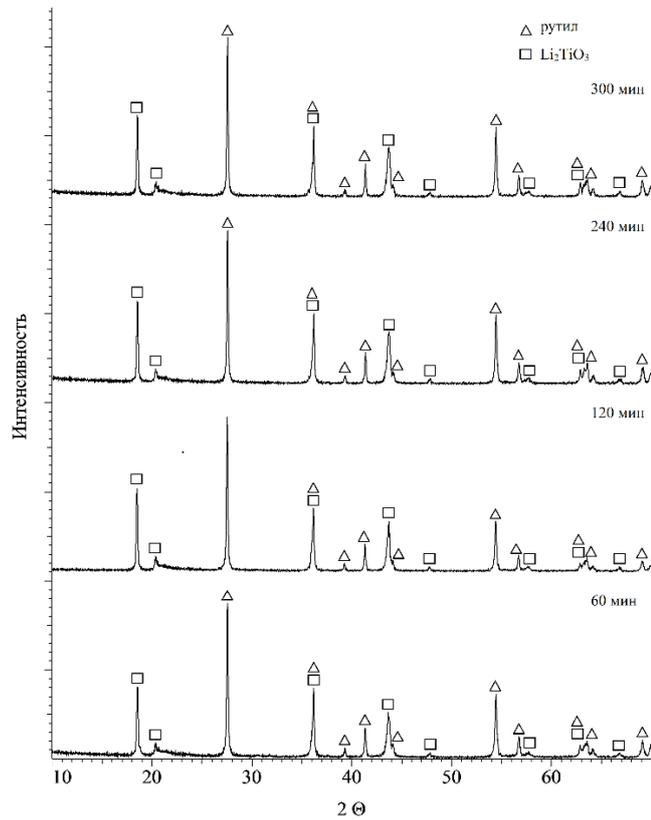


Рисунок 3.20 – Дифрактограммы смеси Li_2CO_3 – рутил после механообработки ($\tau_{\text{МА}} = 60$ мин) и термообработки при 650°C в течение разного времени

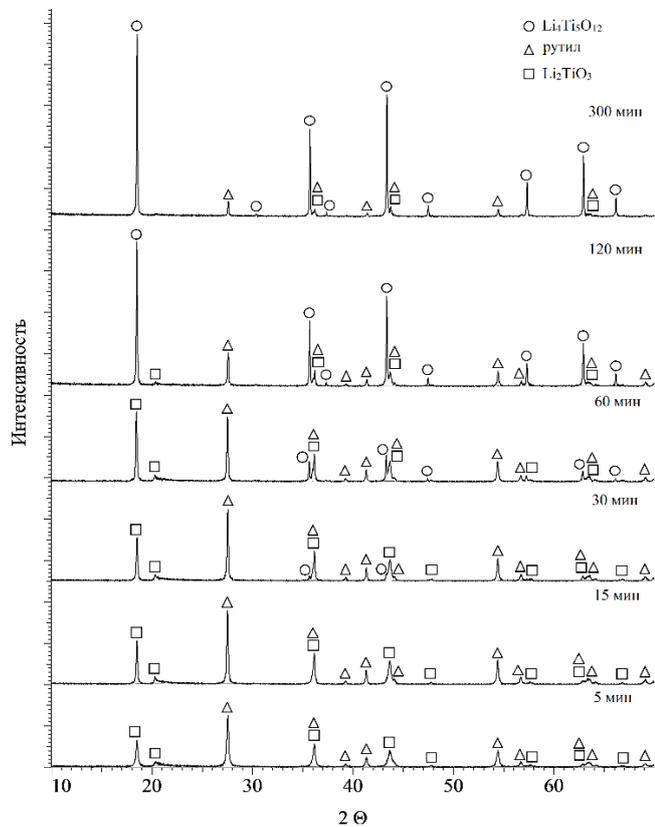


Рисунок 3.21 – Дифрактограммы смеси Li_2CO_3 – рутил после механообработки ($\tau_{\text{МА}} = 60$ мин) и термообработки при 700°C в течение разного времени

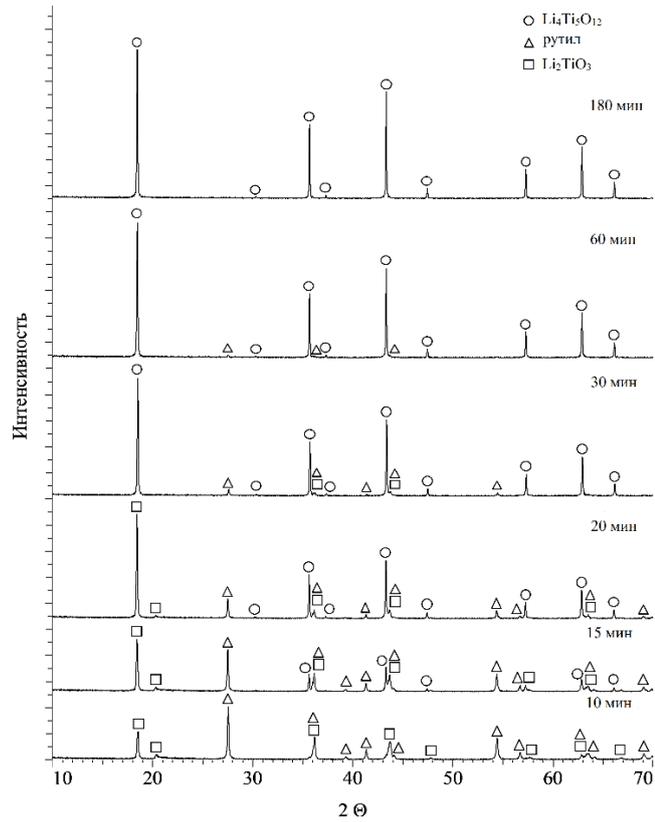


Рисунок 3.22 – Дифрактограммы смеси Li_2CO_3 – рутил после механообработки ($\tau_{\text{МА}} = 60$ мин) и термообработки при 750°C в течение разного времени

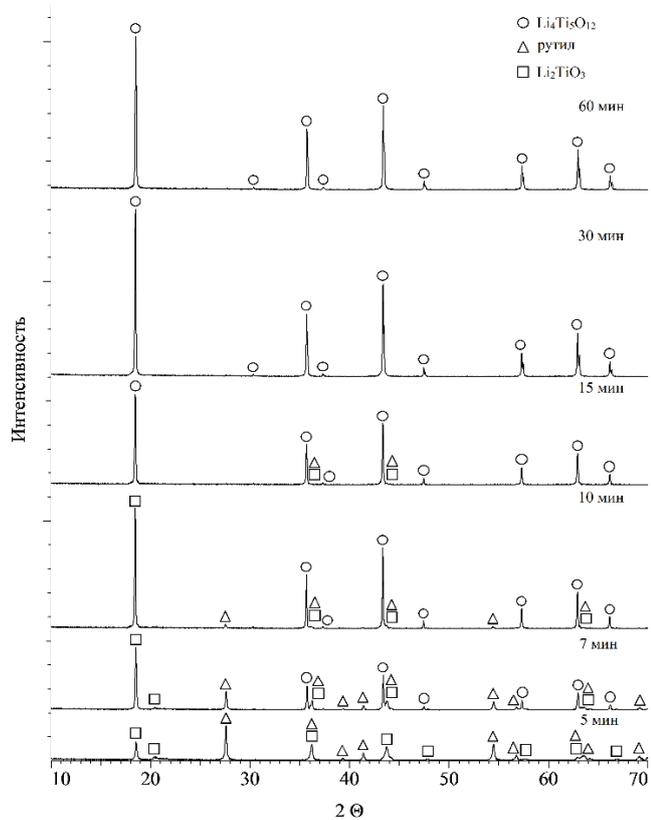


Рисунок 3.23 – Дифрактограммы смеси Li_2CO_3 – рутил после механообработки ($\tau_{\text{МА}} = 60$ мин) и термообработки при 800°C в течение разного времени

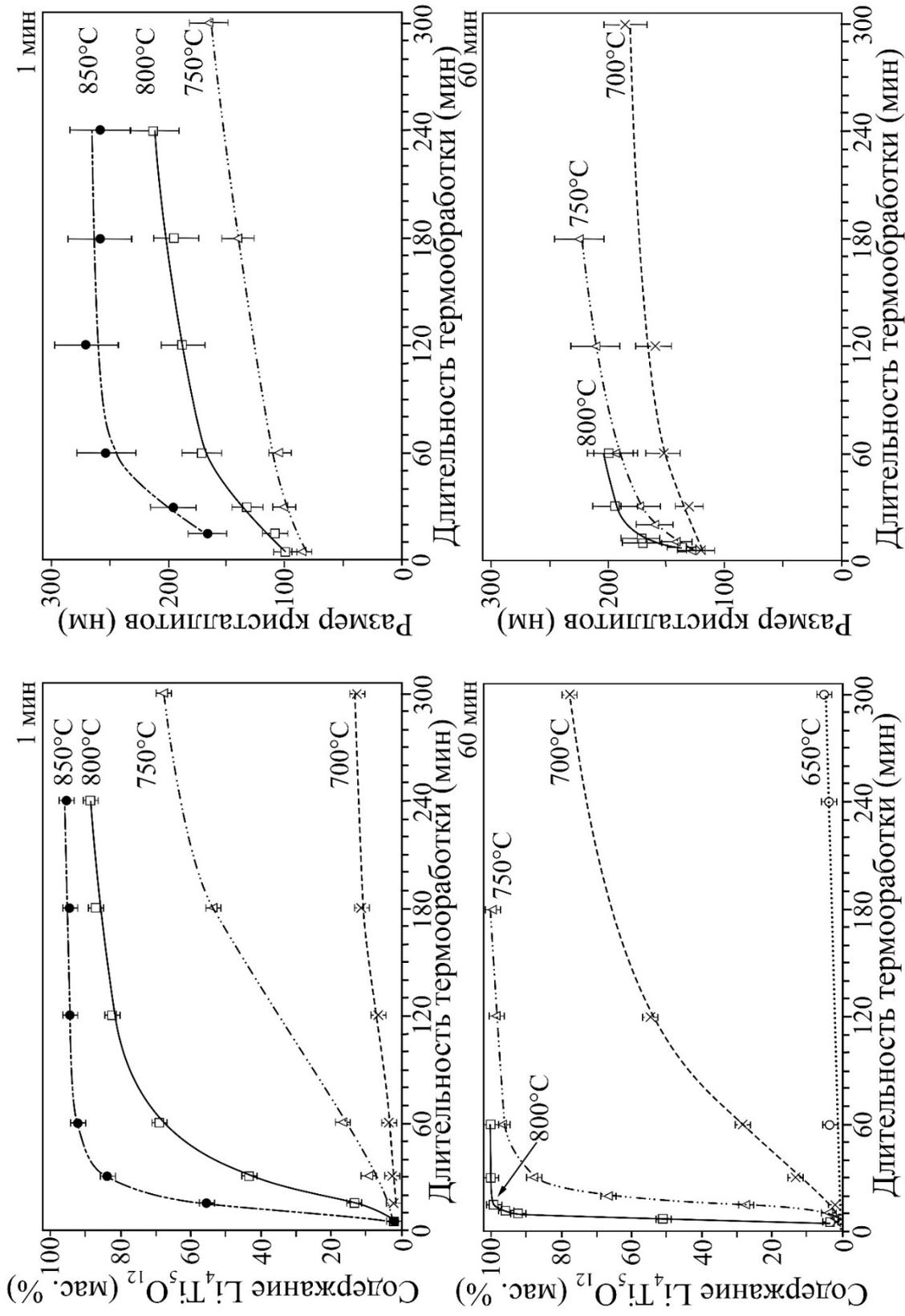


Рисунок 3.24 – Влияние длительности термообработки механоактивированных в течение 1 мин (верх) и 60 мин (низ) смесей Li_2CO_3 – рутит при разной температуре на содержание (слева) и размер кристаллитов (справа) фазы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

На рис. 3.24 (слева) представлено влияние длительности и температуры термообработки смесей на содержание в продукте $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

Можно видеть, что для смеси, механообработка которой не превышала 1 мин, термообработка даже при 850°C в изученном временном интервале не позволяет получить монофазный продукт.

Механоактивация смеси свыше 60 мин с последующей термообработкой при 750°C в течение 180 мин, либо при 800°C в течение 30 мин позволяет синтезировать пентатитанат лития, не содержащий рутила. При температуре 700°C даже после длительной выдержки монофазный продукт не образуется.

Как и следовало ожидать, размер кристаллитов фазы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ с увеличением длительности термообработки растет (рис. 3.24, справа).

Для монофазного продукта, полученного из механоактивированной в течение 60 мин смеси, при 800°C (длительность термообработки 30 мин) размер кристаллитов составляет 200 нм, что в 1,5 раз меньше по сравнению с размером кристаллитов в образце, полученном при изотермической выдержке 2 ч при 800°C в муфельной печи (рис. 3.14).

Размер кристаллитов, определенных по дифрактограммам, согласуется с результатами СЭМ порошка: средний размер частиц, слагающий агрегаты, составляет 205 ± 60 нм (рис. 3.25).

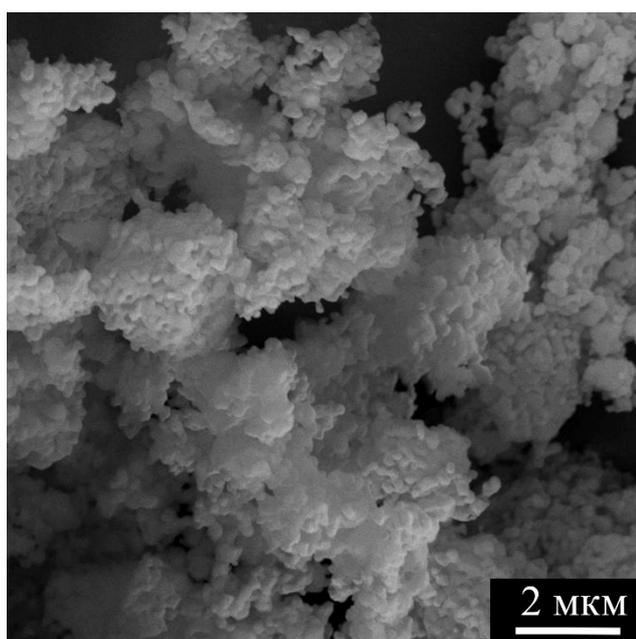


Рисунок 3.25 – Морфология порошка $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($800^\circ\text{C}/30$ мин)

Таблица 3.2 – Коэффициент детерминации (R^2) линейной аппроксимации в различных моделях реакций

Длительность механоактивации, мин	Механизм $g(\alpha) = k\tau$	Температура, °C			
		700	750	800	850
		R^2			
1	реакция второго порядка (F2) $[1/(1-\alpha)]-1$	0,995	0,994	0,999	0,952
	реакция третьего порядка (F3) $0,5 \cdot [(1-\alpha)^{-2}-1]$	0,998	0,972	0,964	0,994
	уравнение сжимающегося объема (R3) $1-(1-\alpha)^{1/3}$	0,988	0,984	0,849	0,671
	трехмерная диффузия – уравнение Яндера (D3) $[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$	0,993	0,987	0,961	0,819
	трехмерная диффузия – уравнение Гистлинга-Броунштейна (D4) $1 - 2/3\alpha - (1 - \alpha)^{2/3}$	0,995	0,989	0,925	0,754
	случайное зародышеобра- зование и рост зародышей – уравнение Джонсона – Мела – Аврами (An) $[-\ln(1 - \alpha)]^{1/n}$	0,998	0,993	0,999	0,993
60	реакция второго порядка (F2) $[1/(1-\alpha)]-1$	0,992	0,960	0,823	-
	реакция третьего порядка (F3) $0,5 \cdot [(1-\alpha)^{-2}-1]$	0,954	0,890	0,644	-
	уравнение сжимающегося объема (R3) $1-(1-\alpha)^{1/3}$	0,972	0,877	0,938	-
	трехмерная диффузия – уравнение Яндера (D3) $[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$	0,991	0,983	0,975	-
	трехмерная диффузия – уравнение Гистлинга-Броунштейна (D4) $1 - 2/3\alpha - (1 - \alpha)^{2/3}$	0,995	0,938	0,939	-
	случайное зародышеобра- зование и рост зародышей – уравнение Джонсона – Мела – Аврами (An) $[-\ln(1 - \alpha)]^{1/n}$	0,996	0,977	0,989	-

Все кинетические кривые, представленные на рис 3.24 имеют период индукции, который необходимо учитывать.

Для определения механизма второй стадии процесса синтеза $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ была подобрана математическая модель [66, 79-81], наилучшим образом описывающая полученные экспериментальные данные (зависимость $g(\alpha)$ от времени близка к прямой линии и коэффициент детерминации R^2 близок к 1). Следует заметить, что при 700°C достаточно большое число моделей с приемлемой точностью описывают полученные данные (Таблица 3.2).

Кроме указанных в таблице уравнений, для подбора математической модели использовали и другие уравнения (общее количество – 19), но они описывали экспериментальные данные с низкой точностью (низкий коэффициент R^2).

При увеличении температуры изотермической выдержки для большинства моделей наблюдается снижение коэффициента R^2 . Для смеси после 1 мин механоактивации и термообработки в интервале $700\text{-}850^\circ\text{C}$ подходят три модели: модели реакции второго (F2) и третьего порядка (F3), и модель случайного зародышеобразования и роста зародышей (An). Для смеси, подвергнутой механообработке 60 мин, закономерности во всем изученном температурном диапазоне позволяет описать только уравнением An.

В табл. 3.3 приведены значения константы скорости реакции (k) и коэффициента n в уравнении Джонсона – Мела – Аврами для смесей после 1 и 60 мин механоактивации при их термообработке при разных температурах.

Таблица 3.3 – Результаты аппроксимации по уравнению Джонсона–Мела–Аврами

Длительность механоактивации, мин	Температура, $^\circ\text{C}$	k	n
1	700	0,0003	0,68
	750	0,0043	0,68
	800	0,0476	0,36
	850	0,7224	0,23
60	700	0,0061	0,89
	800	0,0790	0,87
	850	0,5614	0,85

Значения $\ln k$ для обоих образцов линейно зависят от температуры, при этом величины k при одинаковой температуре для образца с $\tau_{\text{МА}} = 60$ мин в 15-25 раз выше, чем для образца с $\tau_{\text{МА}} = 1$ мин. Показатель n в уравнении Джонсона – Мела – Аврами уменьшается для смесей после 1 и 60 мин механоактивации с увеличением температуры с 0,68 до 0,23 и с 0,89 до 0,85 соответственно. Как правило, если значение кинетического параметра n меньше 2,5, реакция образования новой фазы лимитируется диффузией [66]. Разница в дробных значениях коэффициента n может быть связана с диффузионно-контролируемым ростом частиц или обусловлена различиями в распределении их по размерам и форме.

Значения энергии активации (E_a) второй стадии синтеза $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ для смесей после 1 и 60 мин механоактивации были оценены по уравнению 1.7. Линейная зависимость в координатах $\ln k - 1/T$ представлена на рис. 3.26.

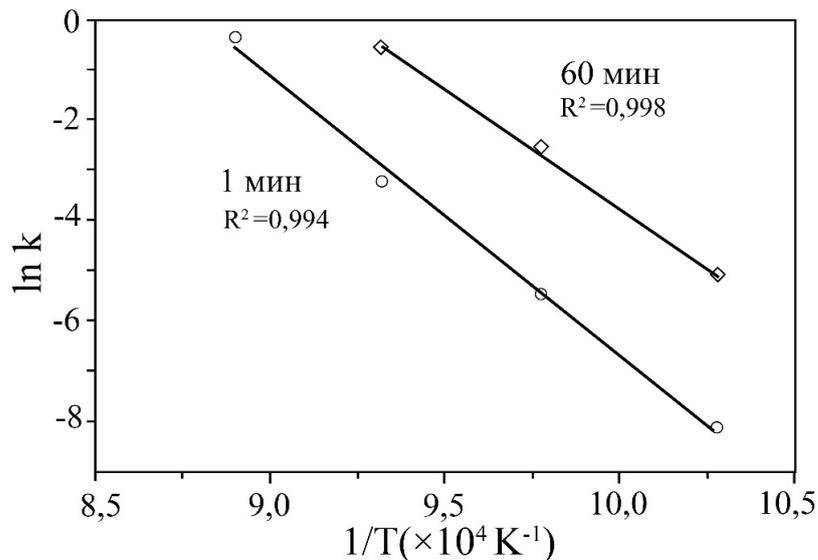


Рисунок 3.26 – Оценка энергии активации

Значения энергии активации, рассчитанные по наклону, составили 463 ± 23 кДж/моль и 393 ± 20 кДж/моль для смесей после 1 и 60 мин механоактивации соответственно. Снижение величины энергии активации смеси с $\tau_{\text{МА}} = 60$ мин обусловлено, очевидно, образованием значительного количества дефектов в кристаллической решетке компонентов смеси, способствующим зародышеобразованию и диффузии.

3.5. Электрохимические характеристики порошков пентатитаната лития

По данным гальваностатического циклирования синтезированные образцы пентатитаната лития имеют характерное широкое плато при потенциале 1,5 В (рис. 3.27).

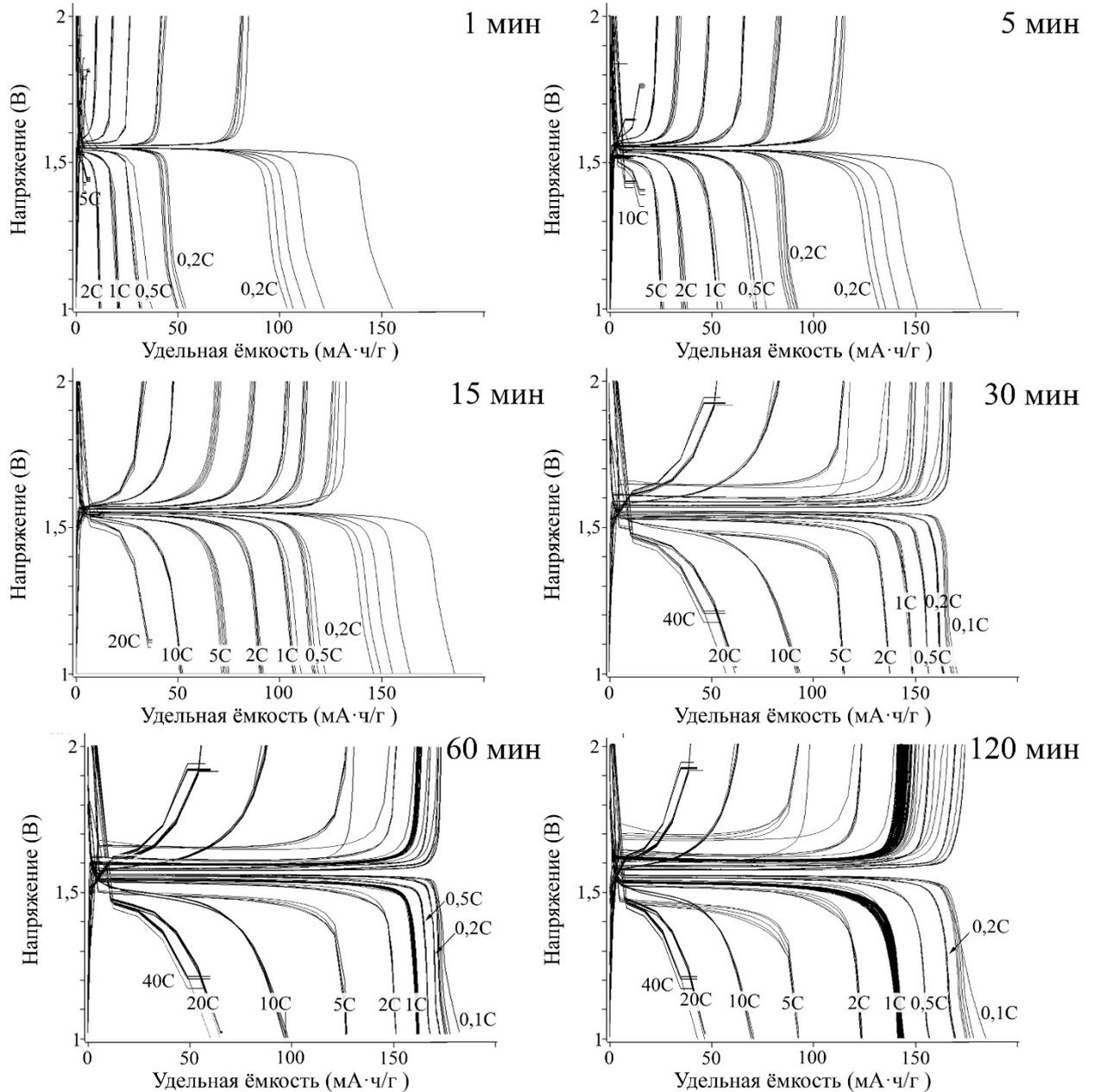


Рисунок 3.27 – Кривые заряда/разряда образцов, синтезированных из механоактивированных 1-120 мин смесей, при циклировании различными токовыми нагрузками

Для всех образцов характерна высокая необратимая ёмкость на первых циклах (что связано, вероятно, с образованием твёрдоэлектролитной проводящей плёнки (SEI) на поверхности электродов). Кроме того, для образцов, полученных из механоактивированных в течение ≥ 30 мин смесей, наблюдается стабильная работа при циклировании разными токовыми нагрузками (рис. 3.28).

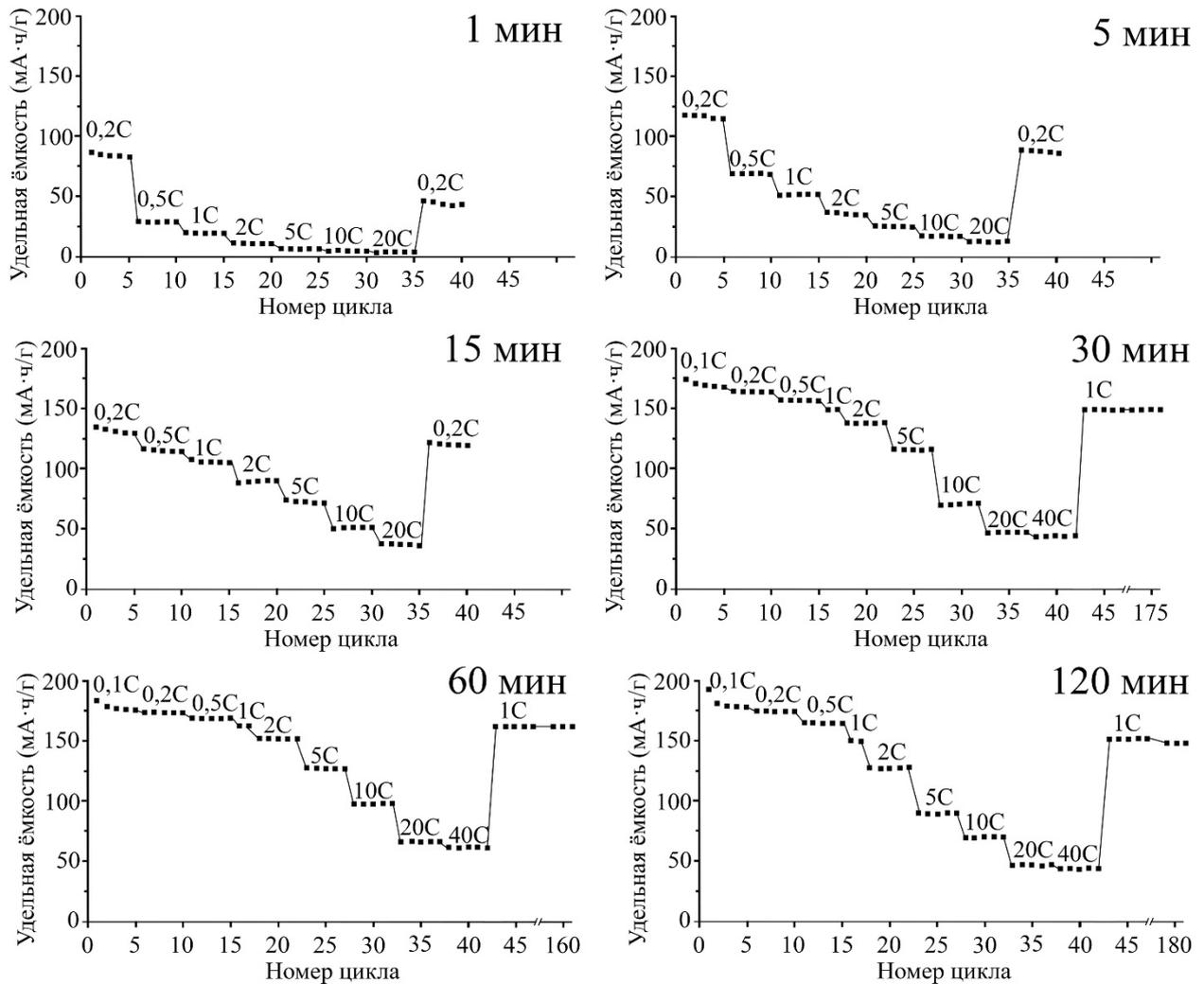


Рисунок 3.28 – Зависимость удельной ёмкости образцов, синтезированных из механоактивированных 1-120 мин смесей, от номера цикла при разных токовых нагрузках

Так, изменение ёмкости образцов LTO-30 и LTO-60 при циклировании (1C) составило менее 0,1 % от первичного значения при заданной нагрузке (табл. 3.4.).

Таблица 3.4 – Изменение ёмкости образца цикла n по сравнению с ёмкостью образца после 17-го цикла (при 1С)

Длительность механоактивации смеси, мин	Номер образца	Номер цикла n	Изменение ёмкости, %
30	LTO-30	175	-0,08
60	LTO-60	161	+0,08
90	LTO-90	172	+1,69
120	LTO-120	182	-4,42

Для образцов, синтезированных из механоактивированной смеси с $\tau_{\text{МА}} > 90$ мин стабильность снижается.

Длительность механоактивации исходной смеси прекурсоров оказывает значительное влияние на электрохимические свойства пентатитаната лития (рис. 3.29).

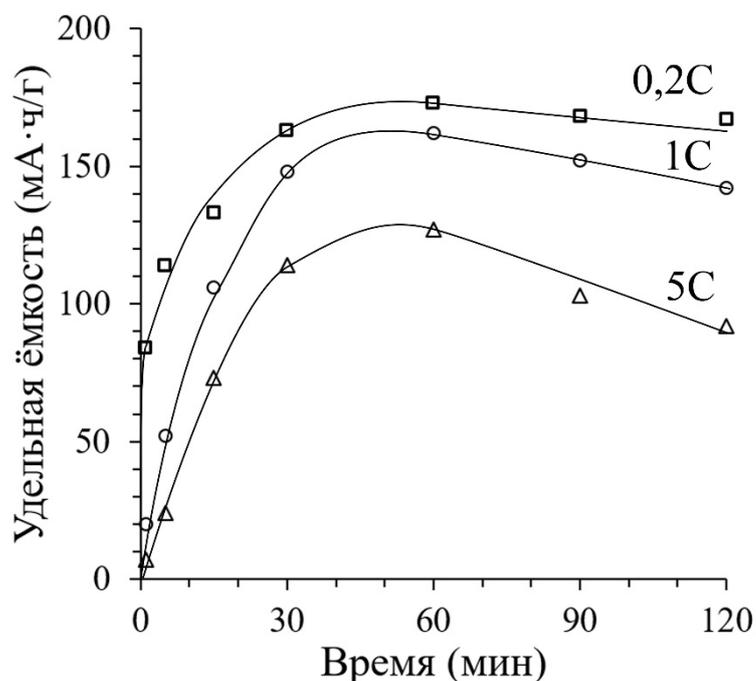


Рисунок 3.29. – Зависимость удельной ёмкости материала от длительности механообработки (механоактивации) смеси прекурсоров

Увеличение длительности механоактивации до 60 мин способствует повышению ёмкости материала вследствие увеличения содержания фазы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и снижения содержания примесных фаз рутила и Li_2TiO_3 . При увеличении

длительности механоактивации свыше 60 мин образуются более жесткие агрегаты частиц удельная поверхность порошков снижается (табл. 3.1), из-за чего наблюдается уменьшение удельной ёмкости материала. Наилучшими характеристиками среди исследуемых образцов обладал LTO-60. Удельная ёмкость этого образца при 0,2С была близка (99%) к теоретической, а при 1С составила 93% от теоретического значения. Кроме того, он продемонстрировал возможность циклирования при больших токовых нагрузках: его удельная ёмкость при 10С составила 98 мА·ч/г, а при 40С – 60 мА·ч/г.

Полученные данные свидетельствуют о стабильности структуры синтезированных материалов, а также о возможности их использования в качестве анодного материала литий-ионного аккумулятора для высокотоковых применений.

ГЛАВА 4. МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ГЛИЦИН-НИТРАТНЫЙ МЕТОД

4.1. Синтез порошков пентатитаната лития

4.1.1. Влияние соотношения восстановитель:окислитель (глицин:нитрат) и температуры термообработки

На первом этапе представляло интерес исследовать влияние соотношения реагентов G/N на характеристики порошков, синтезированных глицин-нитратным методом. Исходные растворы готовили по методике, приведенной в разделе 2.2.2. Для предотвращения гидролиза и выпадения титана в осадок при растворении гидроксида титана в раствор добавляли пероксид водорода.

После термообработки при 500°C в зависимости от соотношения G/N синтезированные порошки («пепел») содержат разное количество соединений углерода, о чем свидетельствует изменение их окраски с белой (G/N = 0,2) на серую (G/N = 0,4) и черную (G/N = 1,2).

На рис. 4.1 представлены дифрактограммы порошков, синтезированных при разных значениях G/N (500°C).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что молярное соотношение G/N оказывает значительное влияние на фазовый состав порошков. Можно видеть, что при низких (0,2÷0,3) и при высоких ($\geq 0,7$) соотношениях реагентов G/N полученные порошки представляют собой плохо окристаллизованные вещества с небольшим (менее 17 мас. %) содержанием фазы целевого продукта – $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (JCPDS № 49-0207) и высоким (55-70%) содержанием фазы анатаза (JCPDS № 73-1764). В образцах в небольшом количестве присутствует также фаза Li_2TiO_3 (JCPDS № 33-0831). С увеличением соотношения реагентов G/N до 0,5 содержание фаз $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и Li_2TiO_3 повышается до 25% и 35% соответственно, фазы анатаза снижается до 42%, появляется фаза рутила (JCPDS № 78-1509).

Наибольшее содержание фазы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (76%) наблюдалось в образцах с соотношением реагентов $G/N = 0,4$, при котором, вероятно, достигается максимальная температура горения прекурсора ($\sim 600^\circ\text{C}$).

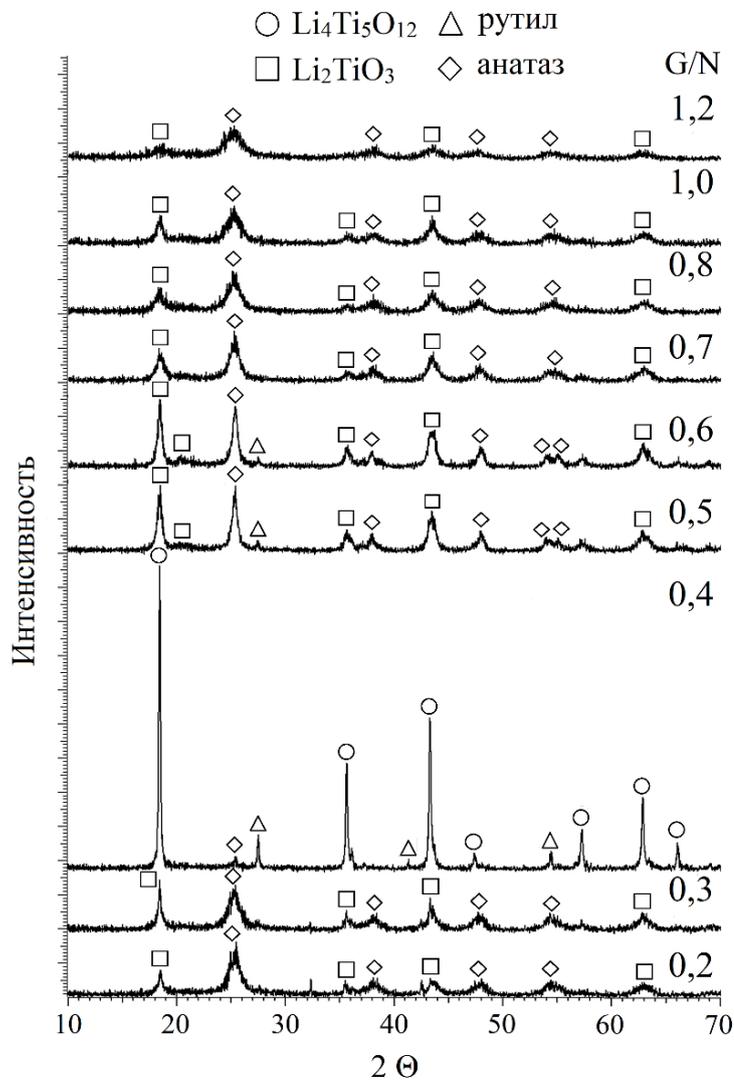


Рисунок 4.1 – Влияние соотношения реагентов G/N на фазовый состав «пепла» (500°C)

С целью изучения влияния температуры термообработки на фазовый состав порошков полученные при 500°C прекурсоры $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ подвергали термообработке в интервале температур $550\div 800^\circ\text{C}$ (рис. 4.2-4.6) в течение 2 часов.

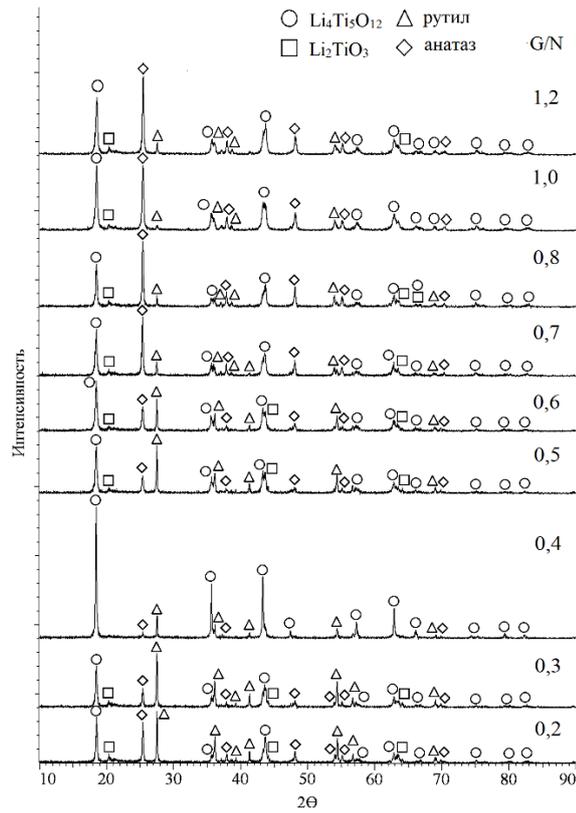


Рисунок 4.2 – Дифрактограммы продуктов термообработки при 550°C ксерогелей с разным соотношением G/N

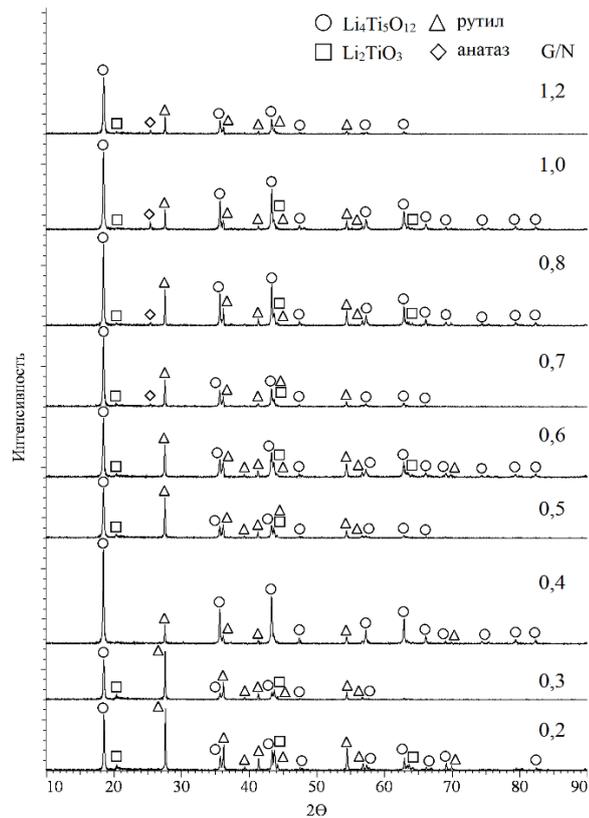


Рисунок 4.3 – Дифрактограммы продуктов термообработки при 600°C ксерогелей с разным соотношением G/N

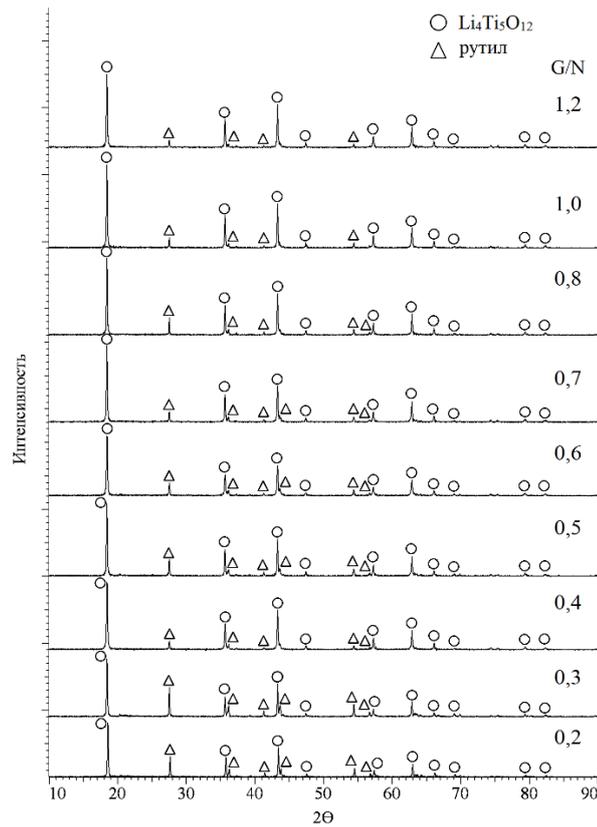


Рисунок 4.4 – Дифрактограммы продуктов термообработки при 650°C ксерогелей с разным соотношением G/N

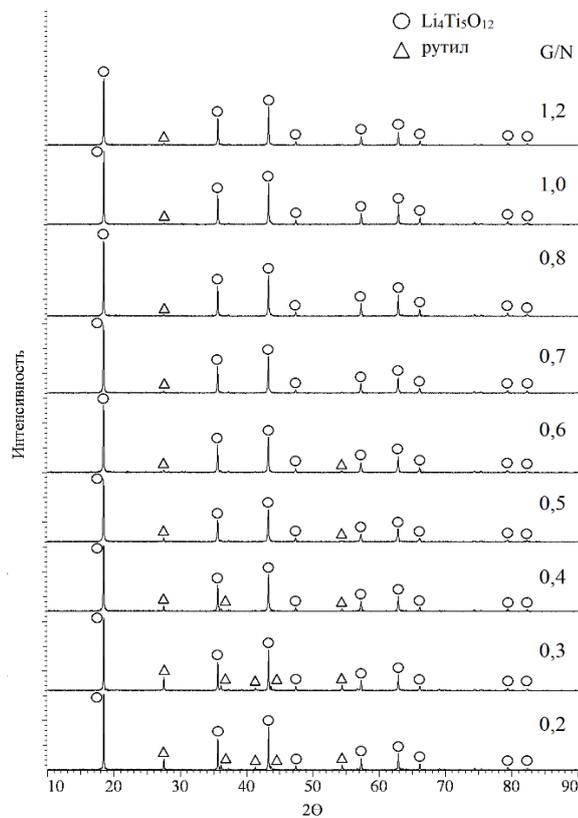


Рисунок 4.5 – Дифрактограммы продуктов термообработки при 700°C ксерогелей с разным соотношением G/N

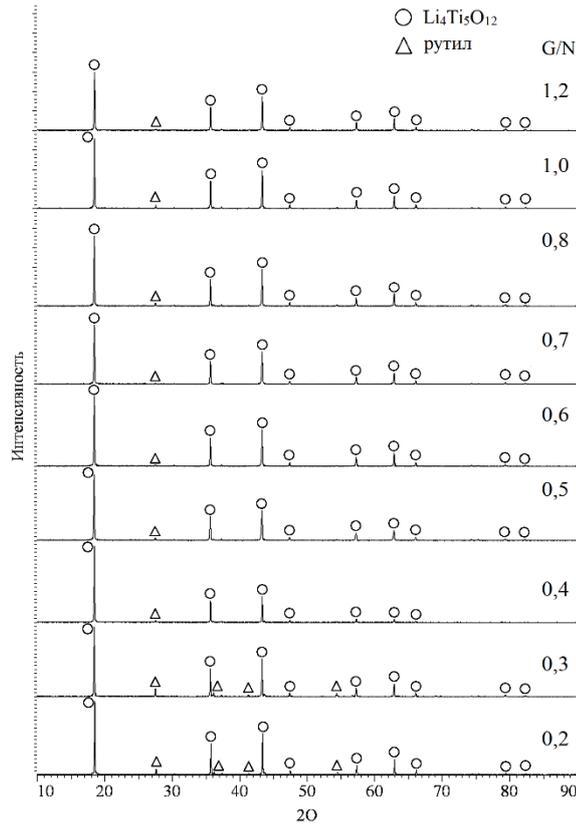


Рисунок 4.6 – Дифрактограммы продуктов термообработки при 800°C ксерогелей с разным соотношением G/N

После термообработки при 550°C основными фазами в образцах (кроме полученного при $G/N = 0,4$) являются Li_2TiO_3 и анатаз. При 600°C фаза анатаза исчезает, и основными фазами являются Li_2TiO_3 и рутил; при 650°C доминирующей фазой становится $Li_4Ti_5O_{12}$, формирование которой практически завершается при 700°C. Увеличение температуры термообработки до 800°C мало влияет на фазовый состав порошков.

На рис. 4.7 приведены дифрактограммы образцов после термообработки их при 700°C. В порошках, полученных при соотношениях реагентов $G/N = 0,2-0,6$ и 1,2 присутствуют примеси фаз рутила и Li_2TiO_3 , тогда как в образцах, полученных при $G/N = 0,7-1,0$ эти фазы практически отсутствуют.

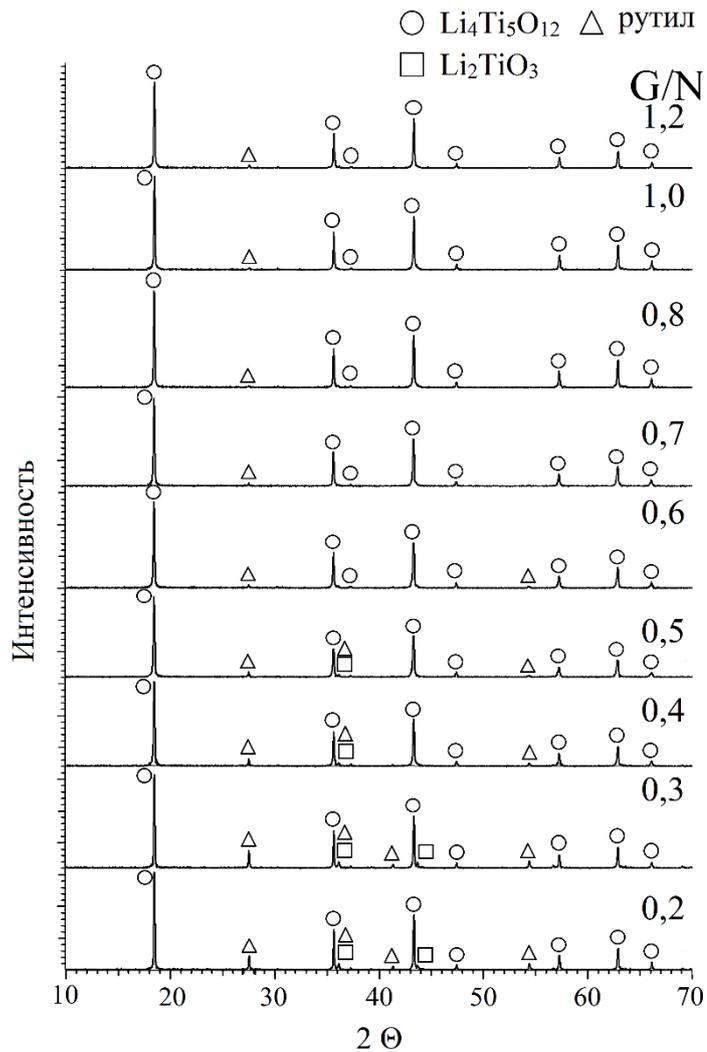


Рисунок 4.7 – Дифрактограммы порошков, синтезированных при разных соотношениях реагентов G/N, после термообработки прекурсора при 700°C

На рис. 4.8 представлена зависимость содержания фазы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ в образцах от соотношения реагентов G/N и температуры термообработки. Можно видеть, что содержание фазы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ в образцах коррелирует с температурой термообработки порошков и соотношением реагентов G/N.

При соотношении реагентов $G/N = 0,4$ наблюдается экстремум, обусловленный формированием фазы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ в процессе горения вследствие разогрева системы до 600-650°C. При соотношении $G/N \geq 0,5$ и температуре $\geq 700^\circ\text{C}$ содержание $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ в порошке превышает 95%.

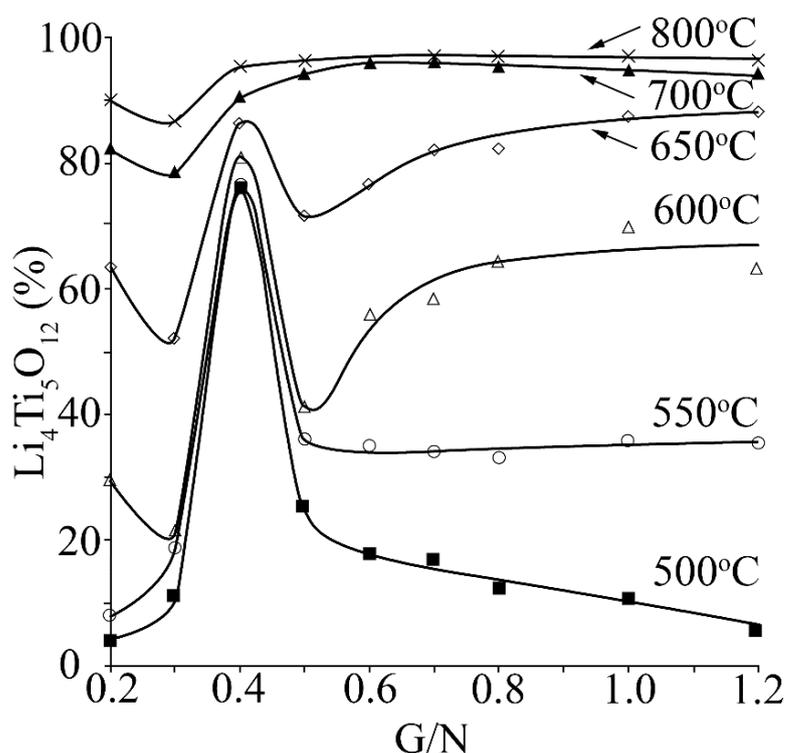


Рисунок 4.8 – Влияние соотношения реагентов G/N и температуры термообработки прекурсоров на содержание в образцах фазы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

Анализ зависимостей свидетельствует о том, что оптимальным является соотношение реагентов $G/N \sim 0,7$, при котором после термообработки при 700°C содержание $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ достигает 97% (в качестве примесных фаз в образце присутствуют рутил и Li_2TiO_3). При более высоких соотношениях реагентов G/N в выбранных условиях термообработки образцов в них наблюдается снижение содержания $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

Как и следовало ожидать, средний размер кристаллитов фазы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ в образцах растет с повышением температуры термообработки прекурсора и при 700°C ($G/N = 0,7$) составляет 100 нм (рис. 4.9, слева). В порошках, синтезированных при разных соотношениях реагентов (700°C), с увеличением соотношения реагентов G/N от 0,2 до 0,7 размер кристаллитов снижается в 1,5 раза (рис. 4.9, справа).

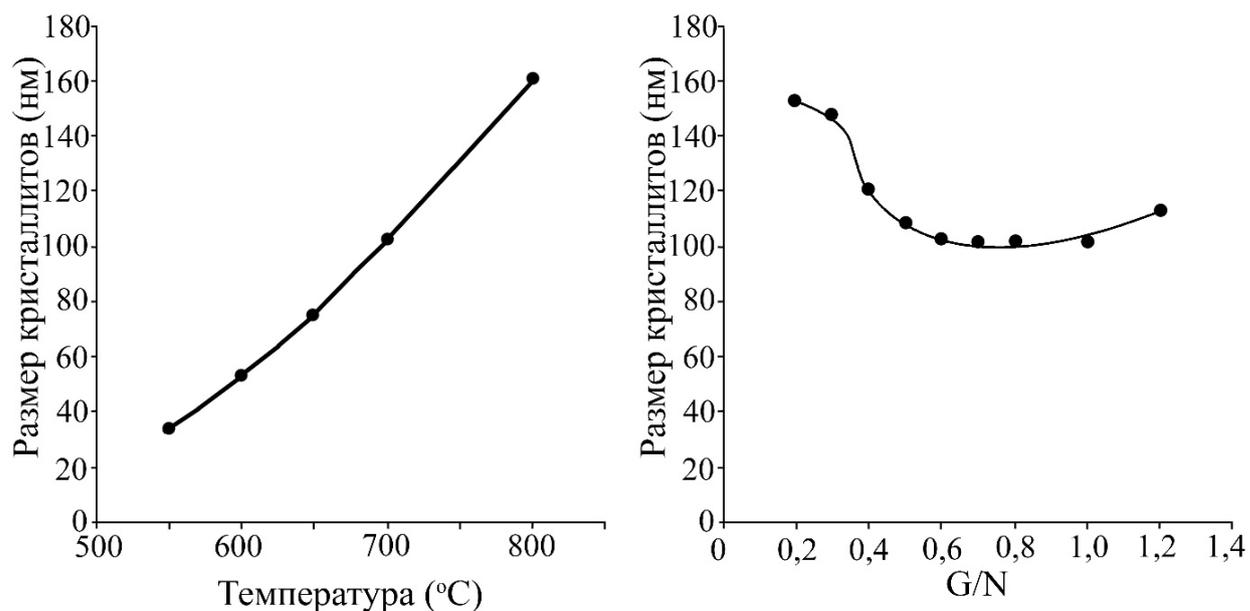


Рисунок 4.9 – Влияние температуры термообработки прекурсора ($G/N = 0,7$) на размер кристаллитов фазы $Li_4Ti_5O_{12}$ (слева) и влияние соотношения реагентов G/N на размер кристаллитов фазы $Li_4Ti_5O_{12}$ в порошках после термообработки при $700^\circ C$ (справа)

По данным электронной микроскопии (рис. 4.10) образец $Li_4Ti_5O_{12}$ ($G/N = 0,7$; $700^\circ C$) является нанокристаллическим материалом.

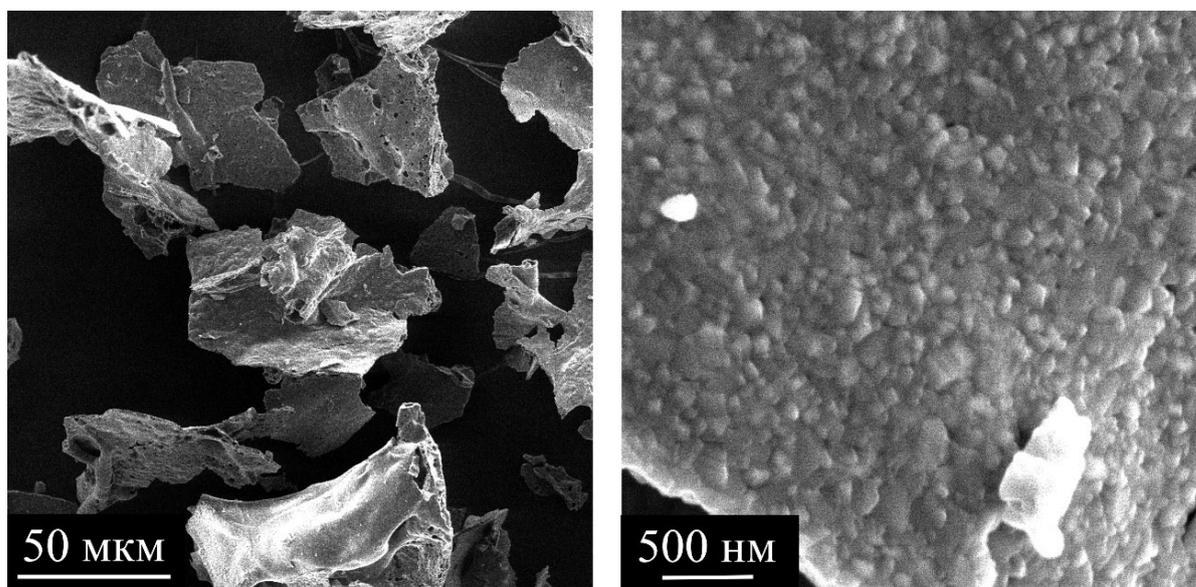


Рисунок 4.10 – Морфология частиц образца, синтезированного глицин-нитратным методом при $700^\circ C$

Пористые агломераты хлопьевидной формы длиной 20-80 мкм и толщиной 1-2 мкм состоят из частиц размером 80-150 нм, которые плотно прилегают друг к другу.

Удельная площадь поверхности порошков (700°C), полученных при разных соотношениях реагентов G/N, варьирует от 4,2 (G/N = 0,4) до 5,3 м²/г (G/N = 0,7). Насыпная плотность порошков варьирует в интервале от 0,2 до 0,35 г/см³ в зависимости от соотношения G/N (рис. 4.11).

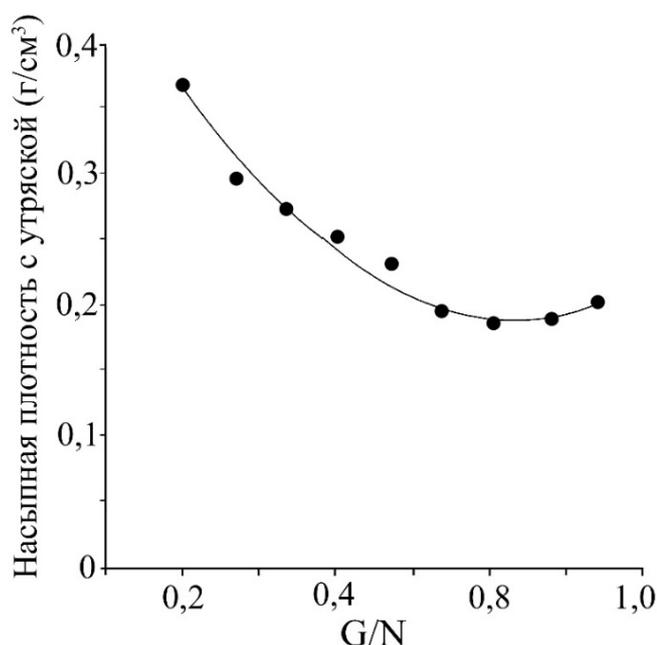


Рисунок 4.11 – Насыпная плотность после утряски порошков пентатитаната лития

Минимальное значение достигается в интервале G/N = 0,7-0,9.

4.1.2. Влияние содержания лимонной кислоты на фазовый состав образцов

В связи с тем, что при термообработке порошков в широком интервале температур не наблюдалось образование монофазного пентатитаната (из-за не гомогенности системы при упаривании раствора в отсутствие H₂O₂ образуется белый осадок/гель полимеризованных соединений титана) представляло интерес

модифицировать методику синтеза. Из литературы известно, что для синтеза оксидных материалов (CeO_2 , $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$, MgO) можно использовать смесь глицина и лимонной кислоты в глицин-нитратном методе [213-215].

Добавка лимонной кислоты позволяет получить более гомогенные порошки с более высокими характеристиками, чем без добавки. Поэтому, для предотвращения выпадения титана в осадок (удержания его в растворе) в качестве комплексообразователя использовали лимонную кислоту. Мольное соотношение лимонной кислоты к сумме катионов лития и титана ($\text{CitH}_3/\Sigma\text{Me}$) варьировали в интервале от 0 до 1,85.

Синтез порошков модифицированным глицин-нитратным методом осуществляли при соотношении реагентов $\text{G/N} = 0,7$ с последующей термообработкой прекурсора при 700°C (2 ч).

Установлено, что введение лимонной кислоты в азотнокислый раствор в соотношении $\text{CitH}_3/\Sigma\text{Me} > 0,28$ предотвращает выпадение титана в осадок.

На рис. 4.12. представлены дифрактограммы порошков пентатитаната лития, синтезированных модифицированным глицин-нитратным методом, при разном соотношении $\text{CitH}_3/\Sigma\text{Me}$.

На дифрактограммах порошков, синтезированных при соотношениях $\text{CitH}_3/\Sigma\text{Me} = 0,37-0,56$ отсутствуют примесные фазы рутила и Li_2TiO_3 .

Увеличение содержания примесных фаз в образцах с соотношением $\text{CitH}_3/\Sigma\text{Me}$ свыше 0,56 происходит, по-видимому, из-за снижения при твердофазном взаимодействии скорости диффузии компонентов системы вследствие неполноты сгорания органических реагентов.

Содержание фазы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ в порошках, синтезированных при соотношениях $\text{CitH}_3/\Sigma\text{Me} = 0,37-0,56$ близко к 100% (рис. 4.13, слева). При большем количестве лимонной кислоты наблюдается снижение содержания фазы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и рост размера кристаллитов со ~ 120 до 170 нм (рис. 4.13, справа).

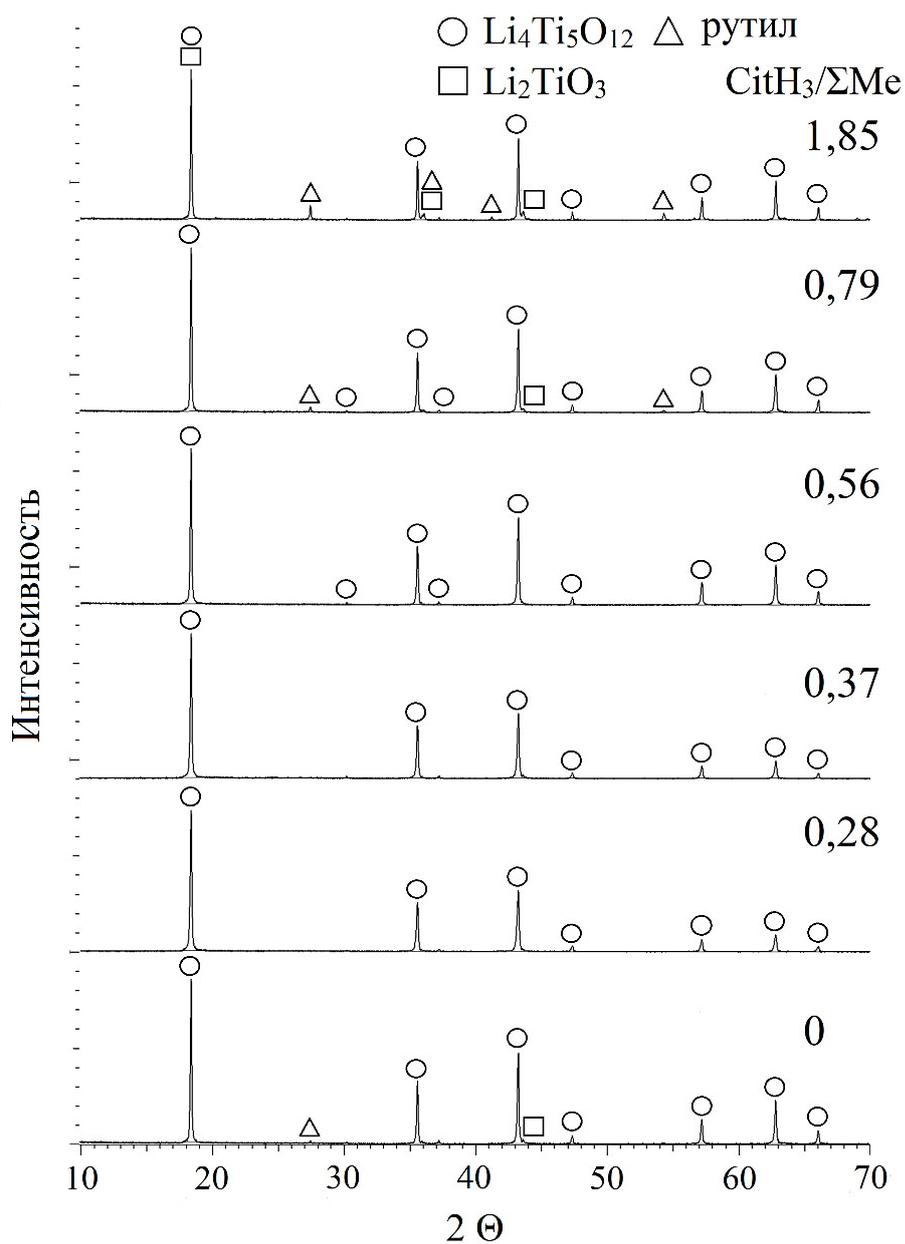


Рисунок 4.12 – Дифрактограммы порошков, синтезированных при разном соотношении $\text{CitH}_3/\Sigma\text{Me}$

Таким образом, порошки, синтезированные при соотношении реагентов $G/N = 0,7$ и $\text{CitH}_3/\Sigma\text{Me} = 0,37-0,56$ после термообработки при 700°C в течение 2 ч близки по содержанию $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ к монофазным.

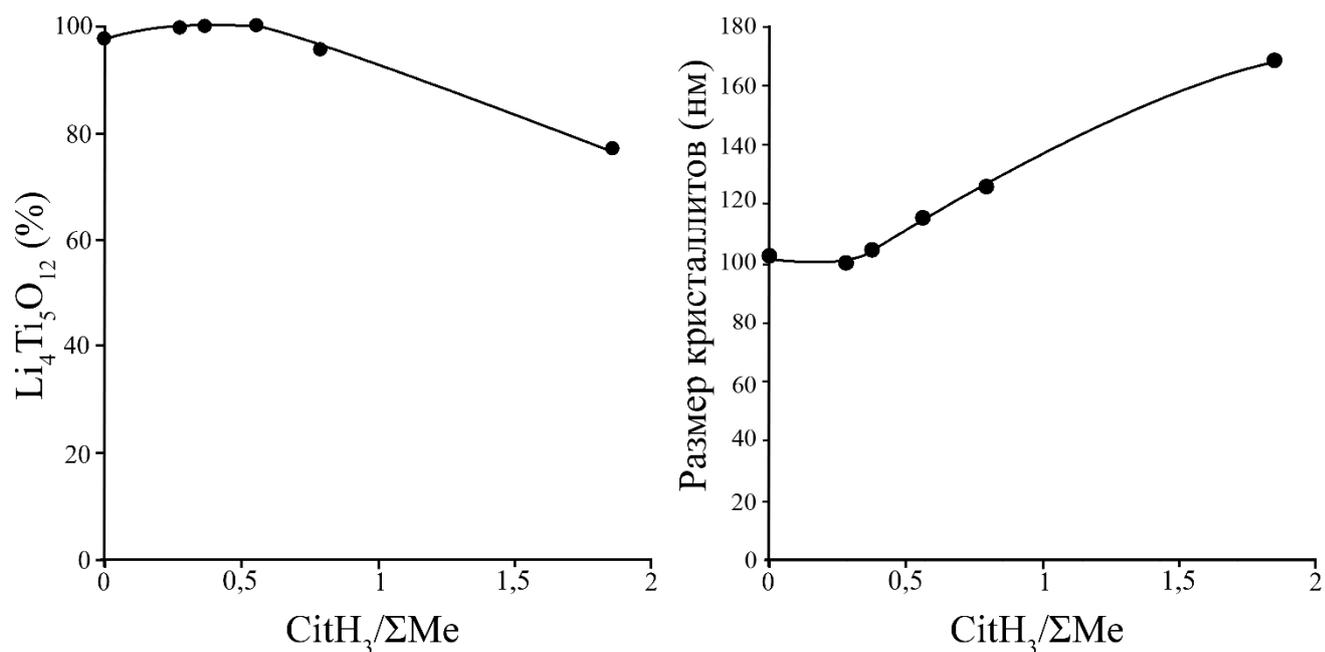


Рисунок 4.13 – Влияние соотношения $\text{CitH}_3/\Sigma\text{Me}$ на содержание (слева) и размер кристаллитов (справа) фазы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

На рис. 4.14 представлена морфология частиц образца пентатитаната лития, синтезированного в этих условиях. По данным электронной микроскопии образцы пентатитаната лития состоят из сферических частиц размером 100-150 нм.

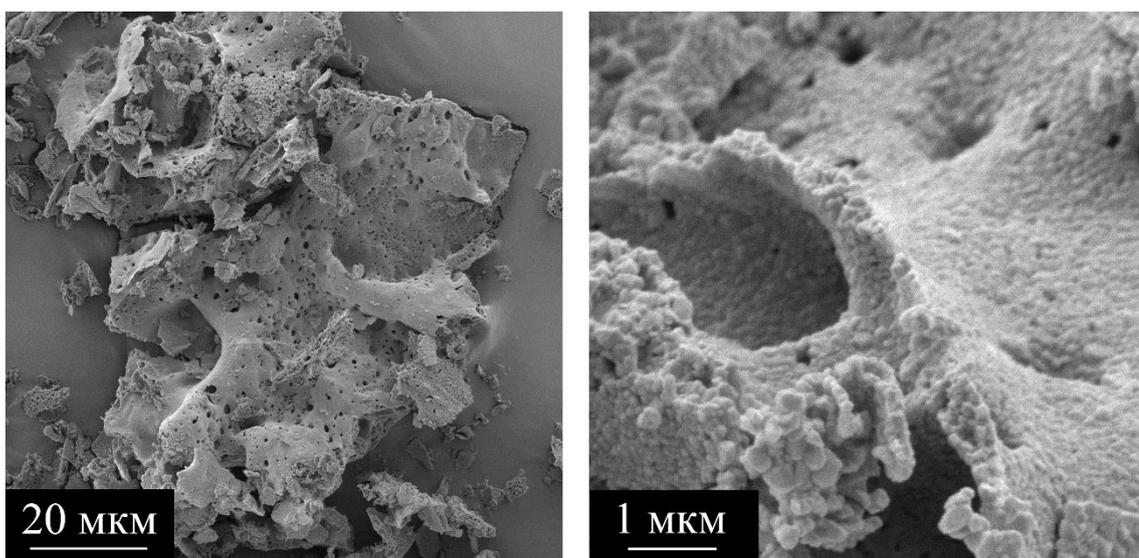


Рисунок 4.14 – Морфология частиц образца, синтезированного модифицированным глицин-нитратным методом при 700°C

Порошки являются более рыхлыми, чем синтезированные в сопоставимых условиях без добавления лимонной кислоты. Их удельная поверхность составляет около $6 \text{ м}^2/\text{г}$.

4.1.3. Влияние длительности изотермической выдержки

Еще одним фактором, влияющим на характеристики порошков, является длительность изотермической выдержки.

На рис. 4.15 представлена зависимость содержания фазы пентатитаната лития от длительности изотермической выдержки при температуре 600-750°C. Дифрактограммы порошков приведены на рис. 4.16-4.20.

Анализ полученных зависимостей показал, что увеличение длительности изотермической выдержки с 0,5 до 1 способствует повышению содержания фазы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ в порошках на 5-10%. Дальнейшее увеличение длительности изотермической выдержки не приводит к такому значительному повышению содержания этой фазы.

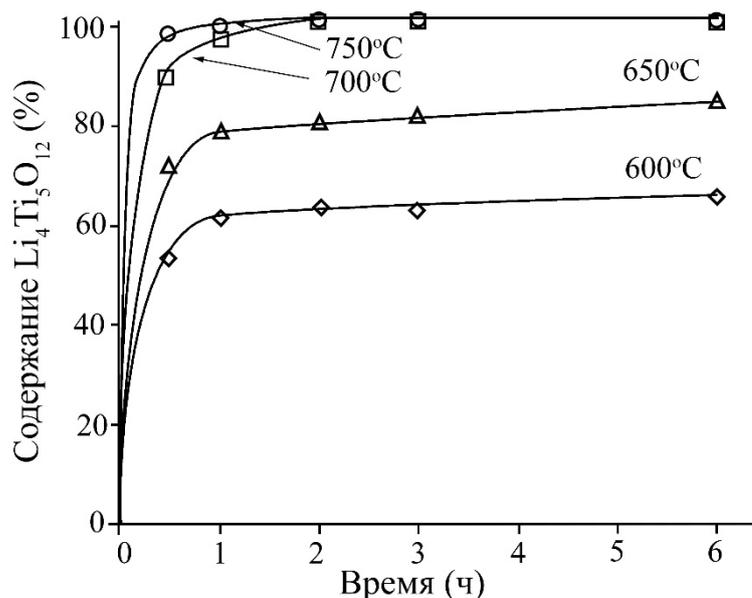


Рисунок 4.15 – Влияние длительности изотермической выдержки при 600-750°C на содержание фазы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ в образцах

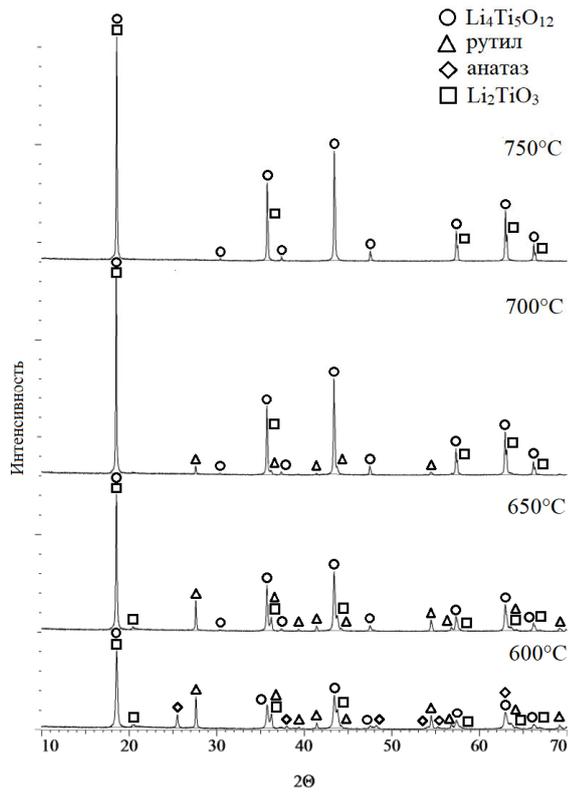


Рисунок 4.16 – Дифрактограммы продуктов термообработки при разной температуре в течение 0,5 часа

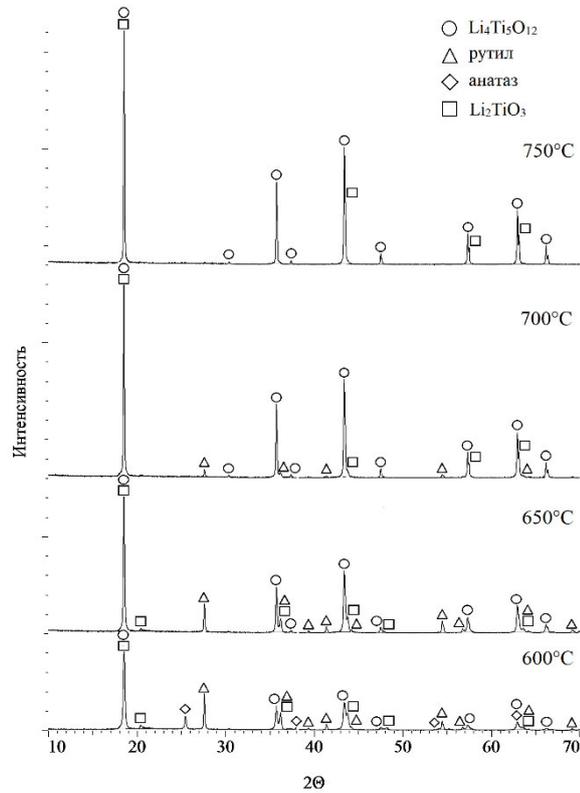


Рисунок 4.17– Дифрактограммы продуктов термообработки при разной температуре в течение 1 часа

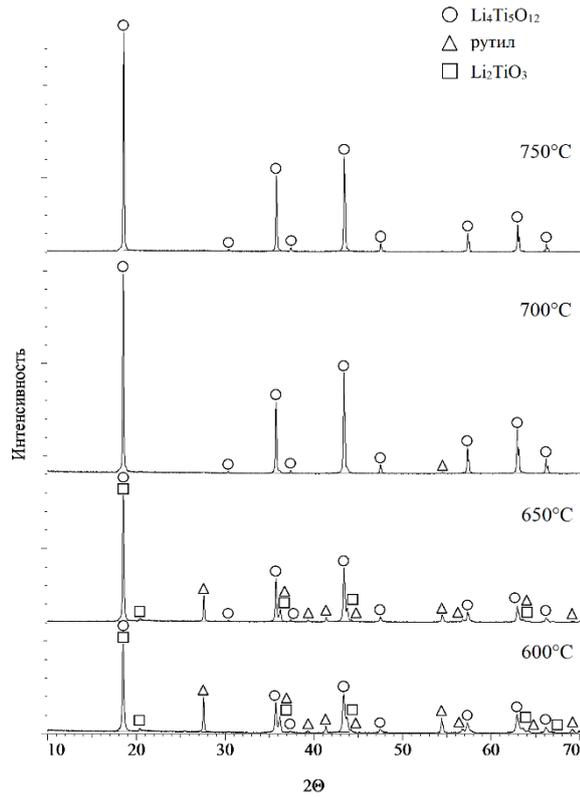


Рисунок 4.18 – Дифрактограммы продуктов термообработки при разной температуре в течение 2 часов

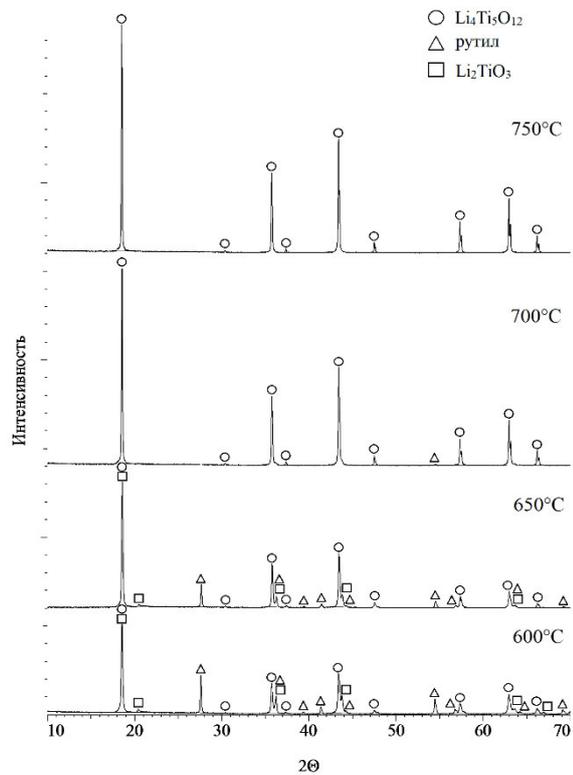


Рисунок 4.19 – Дифрактограммы продуктов термообработки при разной температуре в течение 3 часов

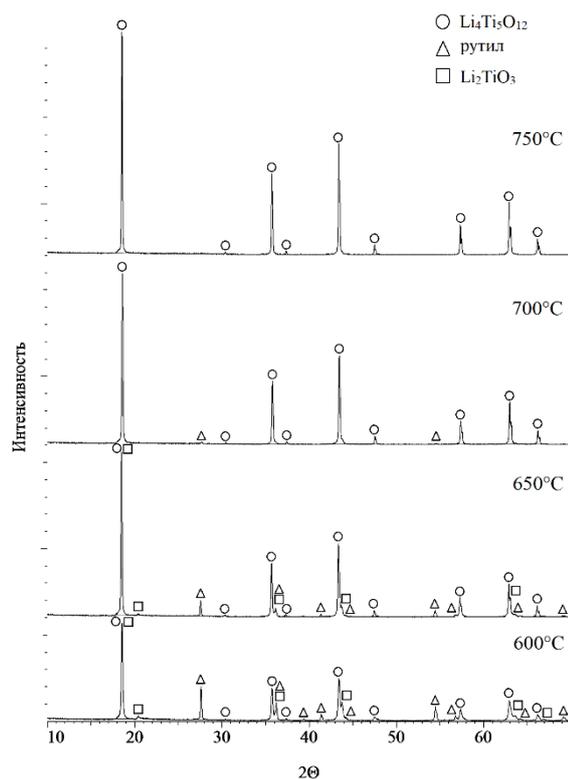


Рисунок 4.20 – Дифрактограммы продуктов термообработки при разной температуре в течение 6 часов

Максимальное содержание фазы пентатитаната лития наблюдалось в образцах после термообработки прекурсора при 700°C ($\tau_{\text{ИВ}} \geq 2$ ч) и 750°C ($\tau_{\text{ИВ}} \geq 0,5$ ч). После 2 ч изотермической выдержки содержание фазы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ в этих образцах различается незначительно, поэтому предпочтителен выбор более низкой температуры синтеза – 700°C . Проведение синтеза при относительно низких температурах способствует получению порошка с меньшим размером кристаллитов, обладающих высокой удельной площадью поверхности, что должно способствовать повышению удельной ёмкости анодного материала.

Увеличение длительности изотермической выдержки образцов, как и повышение температуры синтеза, способствует кристаллизации зародышей фазы, и оказывает влияние на насыпную плотность материала (рис. 4.21). С повышением температуры синтеза и длительности изотермической выдержки образцов (рис. 4.22) наблюдается рост размеров кристаллитов.

Через 6 часов размер кристаллитов $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ в порошках, синтезированных при 700 и 750°C достигает 145 и 195 нм соответственно, что приводит к снижению $S_{\text{уд}}$.

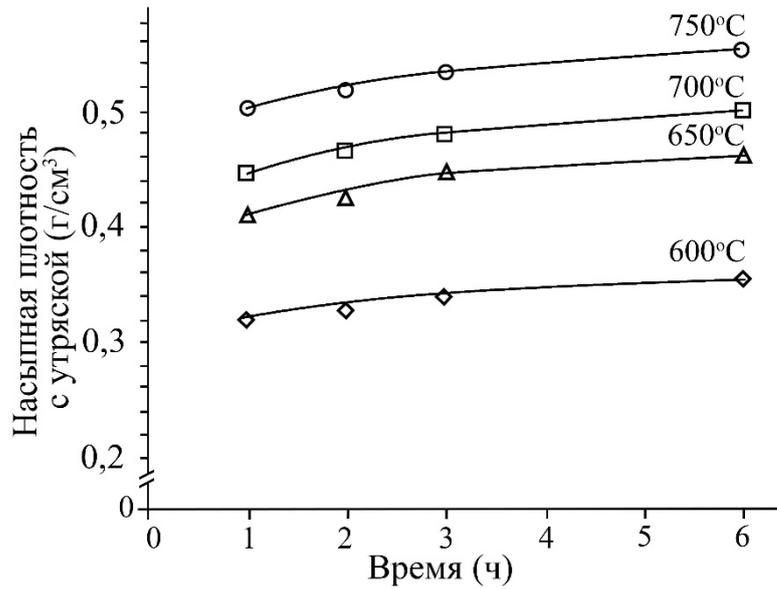


Рисунок 4.21 – Влияние длительности изотермической выдержки на насыпную плотность порошков с утряской

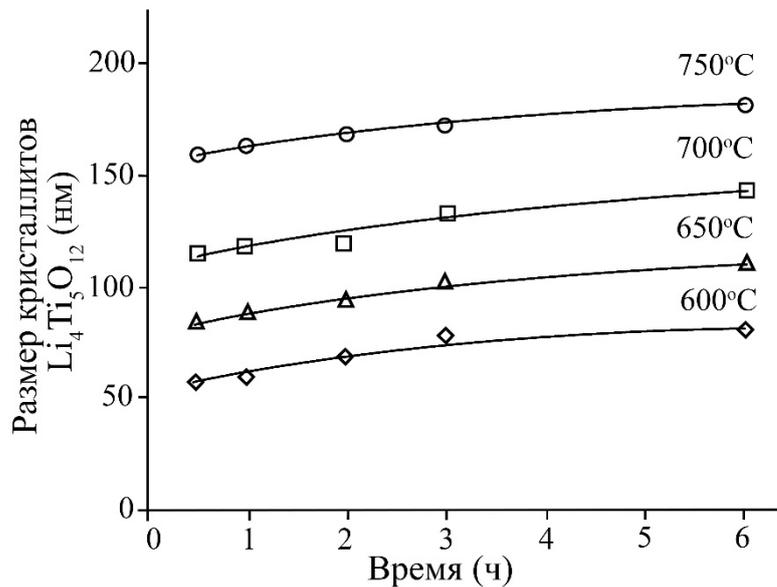


Рисунок 4.22 – Влияние длительности изотермической выдержки на размер кристаллитов $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

При более низкой температуре синтеза (600-650°C) размер кристаллитов фазы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ меньше, но содержание фазы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ в этих образцах не

превышает 80%, поэтому они не могут использоваться в качестве анодного материала.

Сопоставление полученных экспериментальных данных с литературными позволяет в качестве оптимального режима термообработки прекурсора $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ выбрать температуру 700°C и $\tau_{\text{ИВ}} = 2$ ч. Состав данного образца близок к монофазному, размеры кристаллитов не превышают 120 нм, что должно способствовать получению анодного материала с достаточно высокой удельной ёмкостью. Согласно литературным данным, для получения анодного материала с высокой удельной ёмкостью, зерна $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ должны состоять из кристаллитов размером желательно не более 200 нм.

4.2. Синтез $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ с добавками Zr, Al, La, Mn

Согласно литературным данным допирование ПТЛ ионами металлов может способствовать улучшению электрохимических характеристик анодного материала.

Синтез порошков осуществляли по методике, описанной в разделе 2.2.2. После введения в раствор лимонной кислоты ($\text{CitH}_3/\Sigma\text{Me} = 0,56$) и глицина ($\text{G/N} = 0,7$) в него добавляли оксонитрат циркония или нитраты алюминия, лантана или марганца в необходимом количестве (табл. 4.1) для получения шпинелей состава $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Al}_x\text{O}_{12-0,5x}$, $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Mn}_x\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12+x}$ и $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Zr}_x\text{O}_{12}$, где $x = 0,025 \div 0,3$. Термообработку осуществляли при 700°C ($\tau_{\text{ИВ}} = 2$ ч).

Дифрактограммы синтезированных порошков представлены на рис. П.1-П.4 (см. Приложение).

Анализ дифрактограмм образцов с добавками Zr^{4+} показывает, что уже при $x = 0,025$ в образце появляется фаза кубического диоксида циркония (JCPDS 27-0997), что, может быть связано как с процессами гидролиза и полимеризации

Состав образцов ПТЛ с добавками Zr^{4+} , Mn^{4+} , Al^{3+} и La^{3+}

x	Добавка		
	M = Zr, Mn	Al	La
0	$Li_4Ti_5O_{12}$	$Li_4Ti_5O_{12}$	$Li_4Ti_5O_{12}$
0,025	$Li_4Ti_{4,975}M_{0,025}O_{12}$	$Li_4Ti_{4,975}Al_{0,025}O_{11,9875}$	$Li_{3,975}La_{0,025}Ti_5O_{12,025}$
0,05	$Li_4Ti_{4,95}M_{0,05}O_{12}$	$Li_4Ti_{4,95}Al_{0,05}O_{11,975}$	$Li_{3,95}La_{0,05}Ti_5O_{12,05}$
0,10	$Li_4Ti_{4,90}M_{0,10}O_{12}$	$Li_4Ti_{4,90}Al_{0,10}O_{11,95}$	$Li_{3,90}La_{0,10}Ti_5O_{12,10}$
0,15	$Li_4Ti_{4,85}M_{0,15}O_{12}$	$Li_4Ti_{4,85}Al_{0,15}O_{11,925}$	$Li_{3,85}La_{0,15}Ti_5O_{12,15}$
0,20	$Li_4Ti_{4,80}M_{0,20}O_{12}$	$Li_4Ti_{4,80}Al_{0,20}O_{11,9}$	$Li_{3,80}La_{0,20}Ti_5O_{12,20}$
0,30	$Li_4Ti_{4,70}M_{0,30}O_{12}$	$Li_4Ti_{4,70}Al_{0,30}O_{11,85}$	$Li_{3,70}La_{0,30}Ti_5O_{12,30}$

циркония еще на стадии приготовления смешанного раствора, так и с относительно большим ионным радиусом циркония.

На дифрактограммах образцов с добавками Al^{3+} и Mn^{2+} независимо от количества введенных добавок посторонних фаз не наблюдалось. Алюминий и марганец имеют меньший ионный радиус, чем титан, что позволяет им с легкостью встраиваться в $Li_4Ti_5O_{12}$ (табл. 4.2).

Данные РФА образцов с La^{3+} свидетельствуют о наличии фаз титанатов лантана состава $Li_{0,33}La_{0,557}TiO_3$ (COD 1000437), что объясняется достаточно большим ионным радиусом La^{3+} , в результате чего его почти не удалось встроить в кристаллическую решетку ЛТО.

Таблица 4.2

Атомные и ионные радиусы металлов [216]

Атом	Атомный радиус, нм	Ион	Ионный радиус, нм
Li	0,155	Li^+	0,078
Ti	0,146	Ti^{4+}	0,064
Zr	0,160	Zr^{4+}	0,087
Al	0,143	Al^{3+}	0,057
La	0,187	La^{3+}	0,122
Mn	0,112	Mn^{2+}	0,091
		Mn^{4+}	0,052

Влияние добавок на содержание фазы ПТЛ в образцах представлено на рис. 4.23.

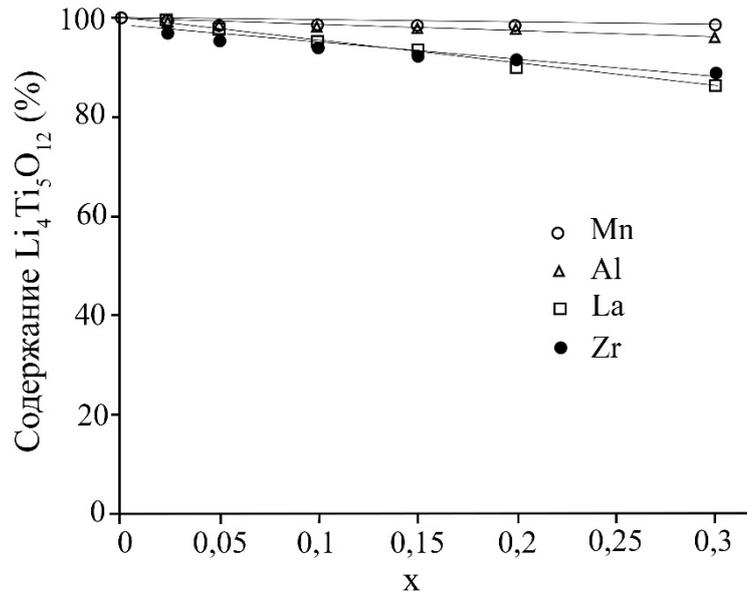


Рисунок 4.23 – Влияние количества добавок на содержание фазы ПТЛ в синтезированных образцах

Результаты обработки данных РФА свидетельствуют о том, (рис. 4.23), что добавки Mn^{4+} и Al^{3+} не оказывают значительного влияния на фазовый состав образцов, тогда как добавки Zr^{4+} и La^{3+} снижают содержание фазы $Li_4Ti_5O_{12}$. Вследствие больших ионных радиусов, чем титан и литий, Zr^{4+} и La^{3+} не могут встроиться в кристаллическую решетку $Li_4Ti_5O_{12}$ в значительном количестве, и поэтому образуют самостоятельные фазы $c-ZrO_2$ и $Li_{0,33}La_{0,557}TiO_3$.

Добавки оказывают влияние не только на фазовый состав образцов, но и на размеры кристаллитов ПТЛ (рис. 4.24.). Как и предполагалось, все добавки способствуют уменьшению размеров кристаллитов, однако в меньшей степени эта тенденция выражена у образца с добавкой марганца, так как он имеет меньший атомный радиус, чем титан.

Наличие фаз $c-ZrO_2$ и $Li_{0,33}La_{0,557}TiO_3$ в образцах с добавками Zr^{4+} и La^{3+} , соответственно, препятствует росту кристаллитов ЛТО. По сравнению с образцом без добавок размер кристаллитов при $x = 0,30$ уменьшился в полтора раза.

Влияние добавок на параметры решетки ЛТО представлено на рис. 4.25.

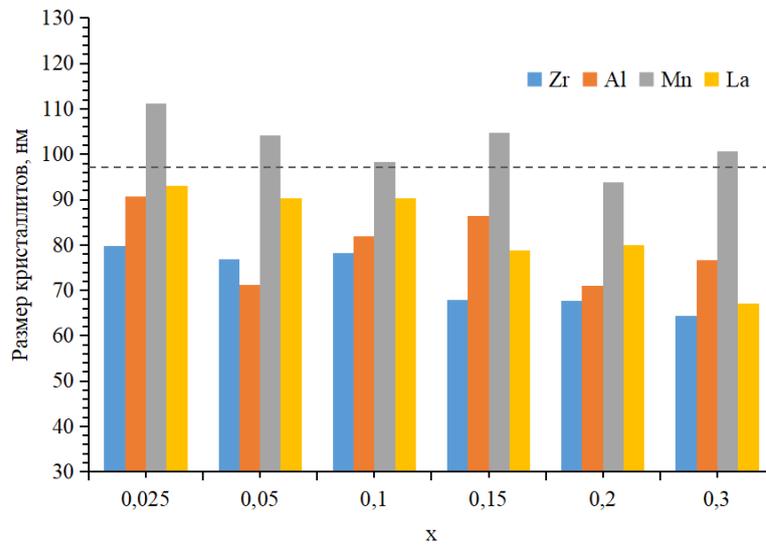


Рисунок 4.24 – Влияние добавок на размер кристаллитов ПТЛ

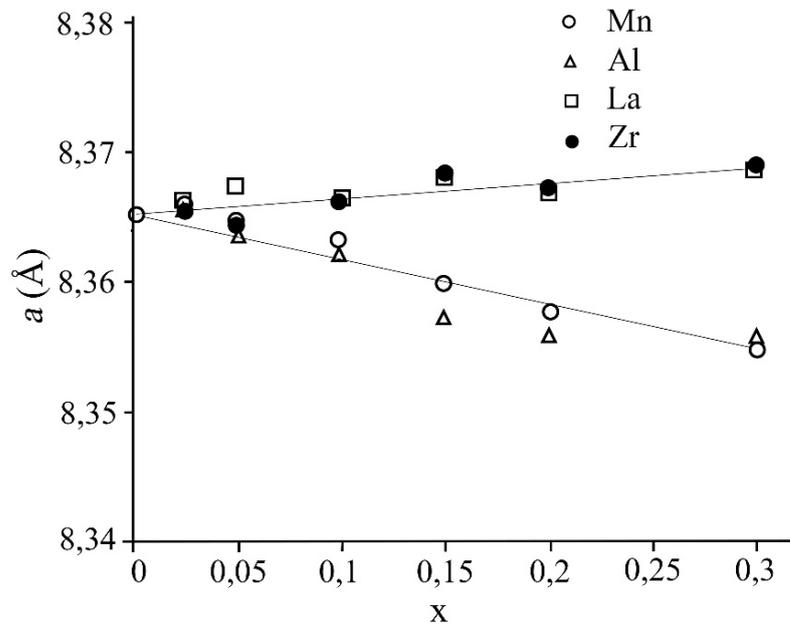


Рисунок 4.25 – Влияние добавок на параметр решетки a ПТЛ

С увеличением количества введенной добавки в образцах, допированных Zr^{4+} и La^{3+} , параметры решетки LTO увеличиваются (на 0,05%), а в образцах, допированных Al^{3+} и Mn^{4+} , вследствие меньшего ионного радиуса, уменьшаются на 0,098 и 0,11%, что наряду с отсутствием посторонних фаз свидетельствует о допировании ими ПТЛ.

4.3. Электрохимические характеристики порошков на основе пентатитаната лития

Сборку электрохимических ячеек осуществляли по методике, описанной в разделе 2.5.1: на стальную крышку (плюс) помещали алюминиевую фольгу с активным материалом сверху (анод), вводили 0,15 мл LiPF_6 (электролит, на схеме не показан), для предотвращения соприкосновения катода и анода помещали сепаратор (фильтр из микрофибры) и добавляли еще 0,15 мл LiPF_6 , далее в центр ячейки помещали стальной уплотнитель с прижатым к нему металлическим литием (катод), направленным вниз, сверху устанавливались пружинка, и все закрывалось верхней крышкой (минус) с помощью ручного пресса ($P = 100 \text{ МПа}$).

Изучение электрохимических свойств порошков проводили на образцах, полученных в оптимальных условиях ($G/N = 0,7$; $\text{CitH}_3/\Sigma\text{Me} = 0,56$; $700^\circ\text{C}/2 \text{ ч}$).

Анализ литературных данных свидетельствует о том, что существуют противоположные мнения о влиянии фазового состава порошков на их электрохимические свойства: большинство исследователей рекомендует получать монофазные порошки, некоторые утверждают, что более высокой ёмкостью обладают гетерофазные порошки – содержащие рутил или монокситанат лития.

Поэтому были синтезированы и изучены три образца:

- 1) содержащий ~2% фазы рутила;
- 2) монофазный;
- 3) содержащий ~2% фазы монокситаната лития.

Результаты электрохимических исследований данных образцов представлены на рис. 4.23-4.28.

Анализ зависимости удельной ёмкости образца, содержащего ~2% фазы рутила, от скорости циклирования (рис. 4.26, 4.27) показал, что начальная удельная ёмкость составляет 174 $\text{мА}\cdot\text{ч}/\text{г}$, но уже на втором цикле при 0,5С удельная ёмкость снижается до 129 $\text{мА}\cdot\text{ч}/\text{г}$. Увеличение токовой нагрузки приводит к снижению удельной ёмкости, и при 5С-10С она близка к нулю.

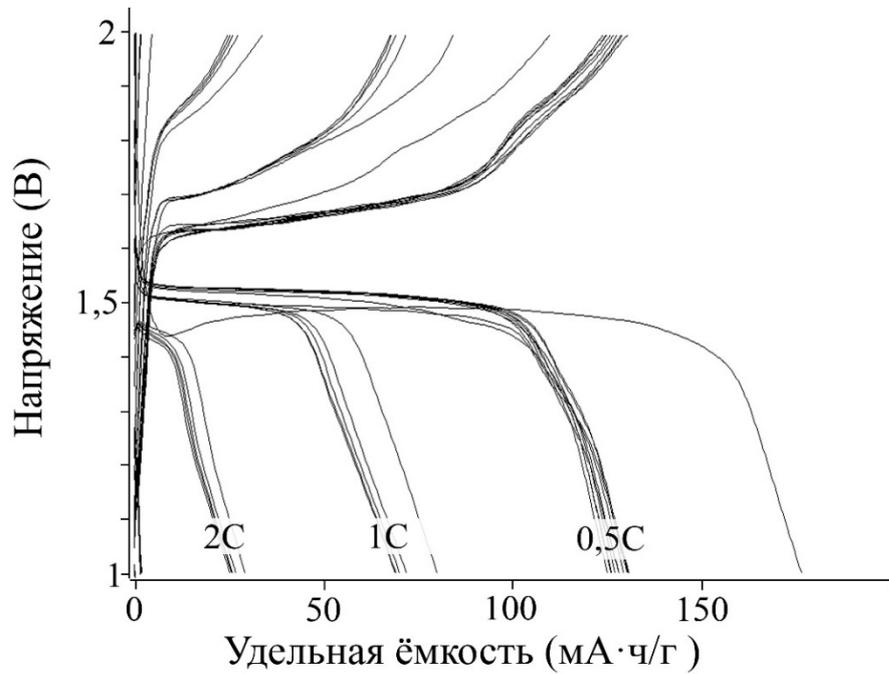


Рисунок 4.26 – Кривые заряда/разряда образца, содержащего ~2% фазы рутила, при циклировании разными токовыми нагрузками

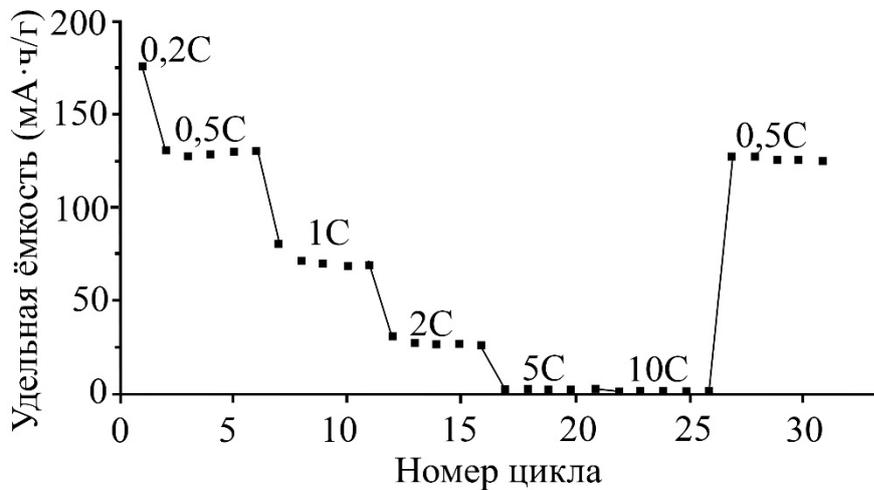


Рисунок 4.27 – Зависимость удельной ёмкости образца, содержащего ~2% фазы рутила, от номера цикла при разных токовых нагрузках

Очевидно, наличие рутила оказывает неблагоприятное воздействие на удельную ёмкость образца. Обратное уменьшение нагрузки до 0,5С приводит к увеличению удельной ёмкости образца до 124 мА·ч/г. Таким образом, снижение удельной ёмкости при других нагрузках вызвано не количеством циклов, а силой тока, подаваемой на образцы. В литературе описаны композитные материалы

LTO-TiO₂ [217], однако они используются как одноразовые батареи, а не перезаряжаемые аккумуляторы, ввиду большой потери ёмкости после первого цикла. Монофазный образец (рис. 4.28, 4.29) имел начальную удельную ёмкость в 2 раза больше теоретической (360 мА·ч/г), которая при 0,5С снижалась до 210 мА·ч/г на втором цикле и до 190 мА·ч/г – на 7 цикле.

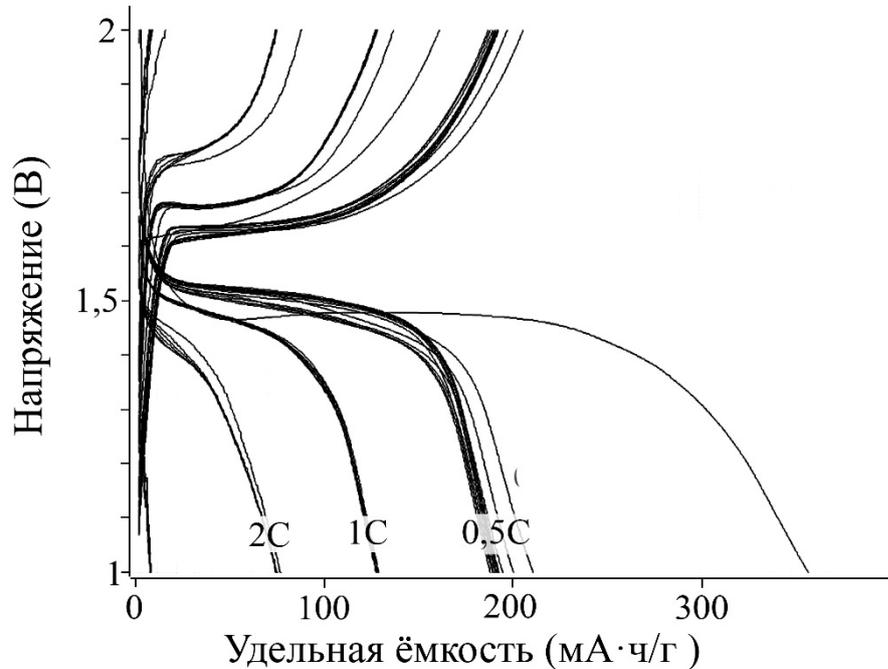


Рисунок 4.28 – Кривые заряда/разряда монофазного образца при циклировании разными токовыми нагрузками

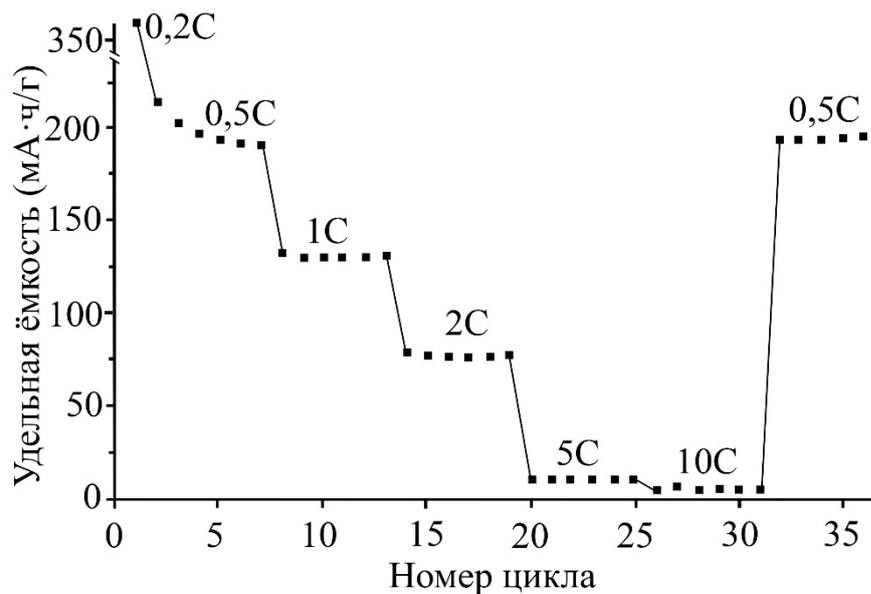


Рисунок 4.29 – Зависимость удельной ёмкости монофазного образца от номера цикла при разных токовых нагрузках

Увеличение токовой нагрузки также снижает удельную ёмкость материала, и при высоких значениях (5С и 10С) она близка к нулю. После 40 циклов при 0,5С уменьшение удельной ёмкости не наблюдается (190 мА·ч/г).

Образец, содержащий ~2% фазы монотитаната лития (рис. 4.30, 4.31), обладал начальной удельной ёмкостью равной 195 мА·ч/г, но, как и другие образцы, уже на втором цикле он продемонстрировал ее снижение (до 140 мА·ч/г).

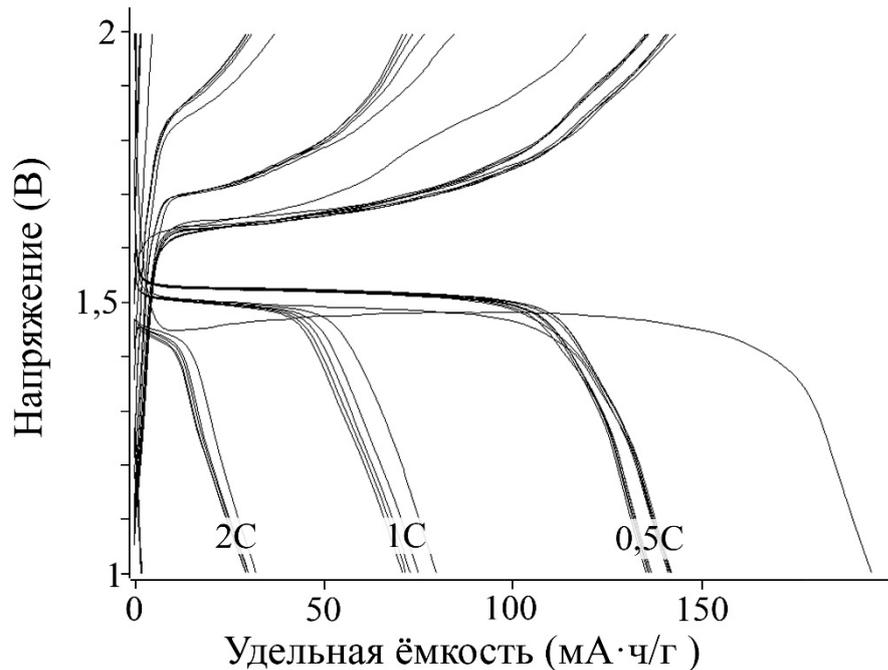


Рисунок 4.30 – Кривые заряда/разряда образца, содержащего ~2% фазы Li_2TiO_3 , при циклировании разными токовыми нагрузками

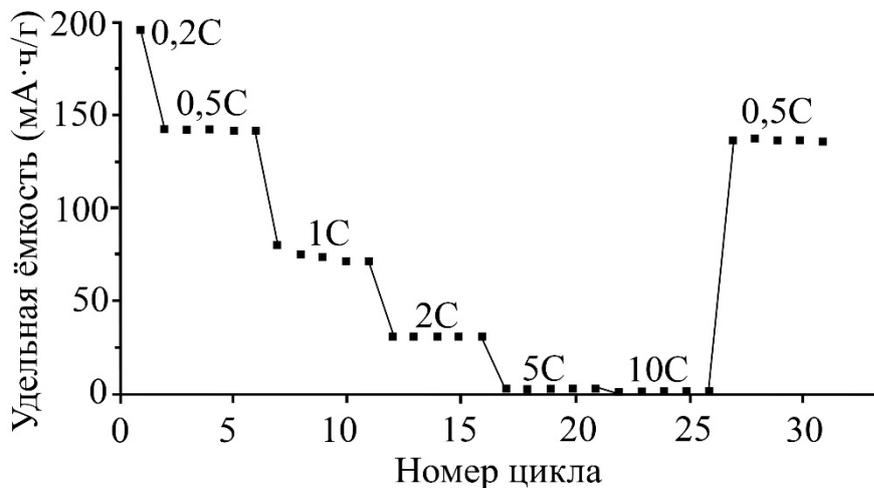


Рисунок 4.31 – Зависимость удельной ёмкости образца, содержащего ~2% фазы Li_2TiO_3 , от номера цикла при разных токовых нагрузках

Несмотря на более низкие значения удельной ёмкости, по сравнению с монофазным, образец демонстрирует стабильные значения при циклировании, но, как и предыдущие образцы, имеет крайне малую ёмкость при 5-10С.

На рис. 4.32 представлена зависимость удельной ёмкости образцов при разной токовой нагрузке.

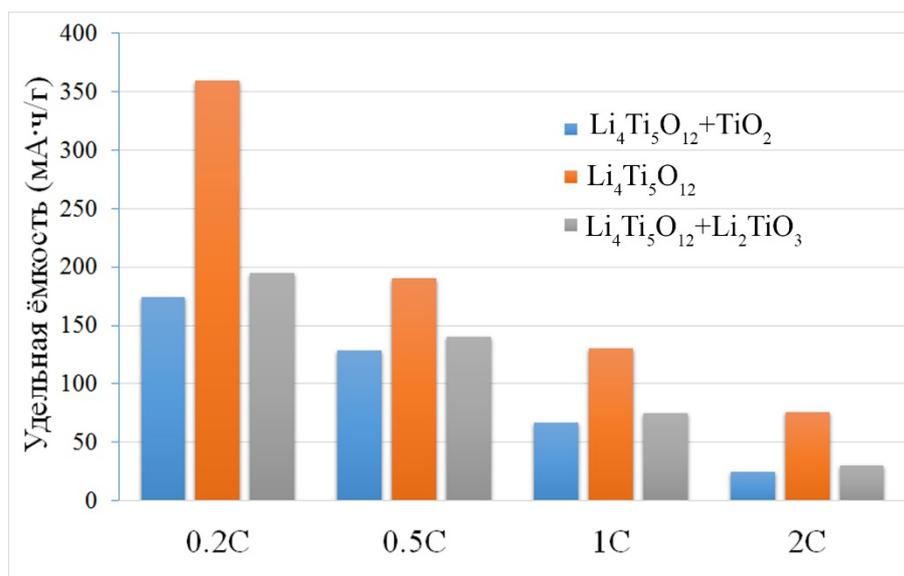


Рисунок 4.32 – Зависимость удельной ёмкости образцов от токовой нагрузки

В работе [218] упоминается, что для достижения высоких значений ёмкости, образцы должны быть гетерофазными, имея в своем составе не только $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, но и Li_2TiO_3 , количество которого до 5% [12]. Однако, полученные данные свидетельствуют, что нужно стремиться получать монофазные порошки.

Синтезированные модифицированным глицин-нитратным методом порошки обладают высокой удельной ёмкостью при 0,5С и могут быть рекомендованы для использования в качестве анодного материала литий-ионного аккумулятора для низкотоковых применений.

Допирование пентатитаната лития ионами циркония, алюминия, лантана и марганца может улучшить электрохимические характеристики материала.

На рис. 4.33 и 4.34 представлена зависимость удельной ёмкости образцов, допированных ионами металлов, от номера цикла при разных токовых нагрузках.

Для сравнения приведены данные по монофазному образцу ПТЛ без допирования (линия).

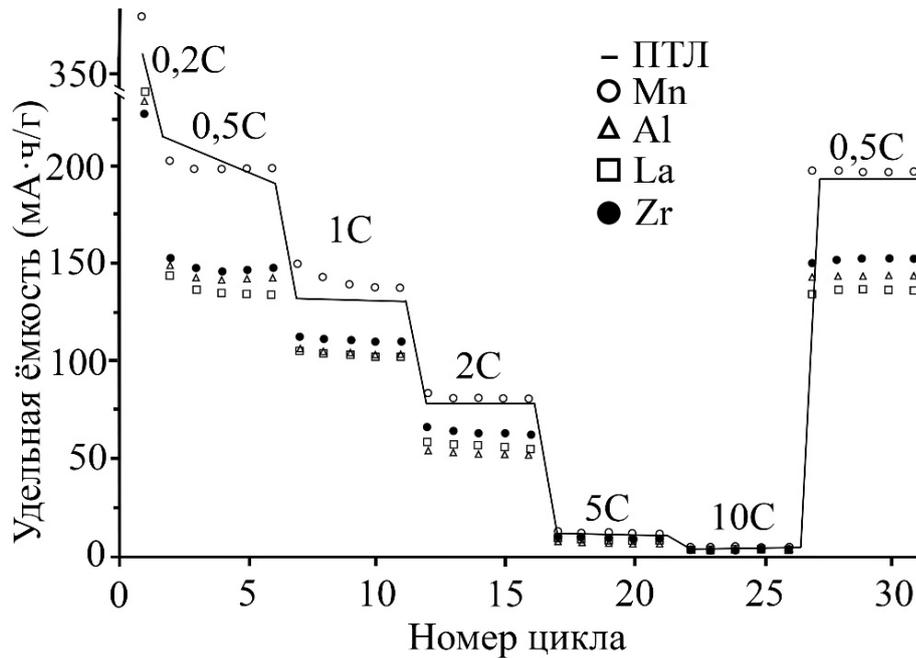


Рисунок 4.33 – Зависимость удельной ёмкости образцов, допированных ионами металлов при $x = 0,025$, от номера цикла при разных токовых нагрузках

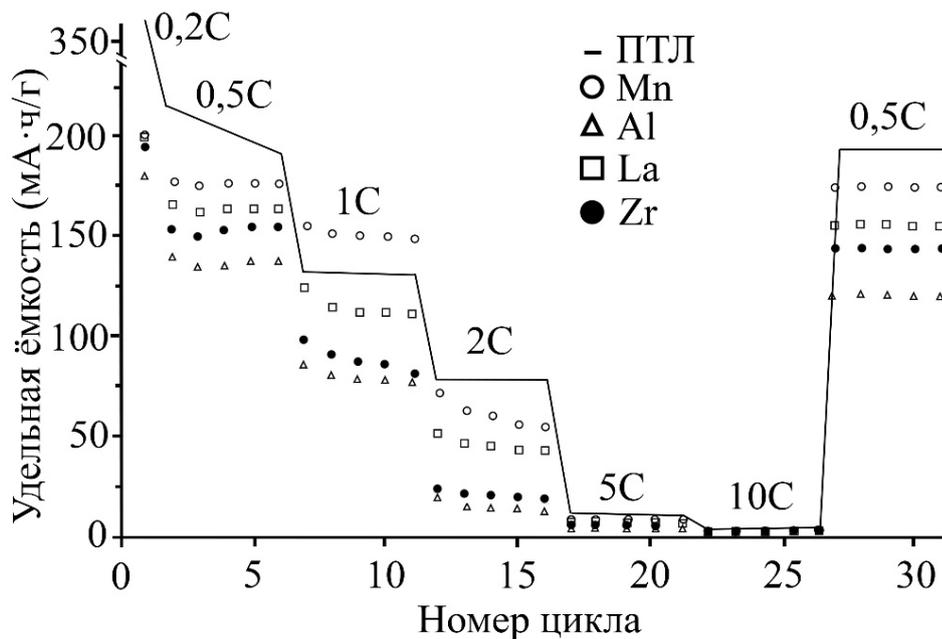


Рисунок 4.34 – Зависимость удельной ёмкости образцов, допированных ионами металлов при $x = 0,05$, от номера цикла при разных токовых нагрузках

Можно видеть, что добавки циркония, алюминия и лантана снизили удельную ёмкость пентатитаната лития. В то же время образец состава $\text{Li}_4\text{Ti}_{4,975}\text{Mn}_{0,025}\text{O}_{12}$ продемонстрировал несколько более высокие характеристики, по сравнению с ПТЛ. Начальная необратимая ёмкость материала составила 380 мА·ч/г при 0,2С. При 0,5С материал продемонстрировал стабильную работу и имел ёмкость 200 мА·ч/г. Увеличение нагрузки приводит к снижению ёмкости до 145 мА·ч/г при 1С и 78 мА·ч/г при 2С.

Для увеличения ёмкости при нагрузке более 1С, согласно литературным данным, необходимо проводить модифицирование поверхности, чтобы только улучшить поверхностную проводимость материала электрода и контакт между ПТЛ и электролитом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Изучено влияние условий механо- и термообработки смеси карбоната лития и рутила на свойства порошков и характеристики синтезированного из них твердофазным методом анодного материала.

Показано, что разупорядочение кристаллической решетки карбоната лития происходит в течение первых 5 мин (размер кристаллитов уменьшается с 110 до 20 нм), а механоактивация сопровождается механолизом. Основное уменьшение размеров кристаллитов фазы рутила происходит после 30 мин (с 380 нм до 65 нм, и до 26 нм после 120 мин) при этом наблюдается значительное увеличение микронапряжений (ϵ) в решетке.

Установлены оптимальные условия механообработки в планетарной мельнице Pulverisette-5 ($\tau_{МА} = 60$ мин; $m_{ш}:m_{м} = 20:1$), обеспечивающие получение наноструктурированных слабоагрегированных порошков с $S_{уд} \sim 6,5$ м²/г.

Изучение кинетических закономерностей в диапазоне 650-850°C позволило подобрать математическую модель процесса и оценить энергию активации второй стадии твёрдофазного синтеза пентатитаната лития (393 кДж/моль).

Показано, что механоактивация смеси в воздушной среде в течение 60 мин обеспечивает снижение температуры начала твердофазной реакции на $\sim 230^\circ\text{C}$ и позволяет получить монофазный продукт (800°C) при кратковременной изотермической выдержке (≤ 2 ч). Полученный анодный материал демонстрирует стабильную работу при циклировании различными токовыми нагрузками (170 мА·ч/г при 0,5С и 98 мА·ч/г при 10С).

2. Изучено влияние условий синтеза (состав, соотношение реагентов, температура, длительность изотермической выдержки) пентатитаната лития модифицированным глицин-нитратным методом на характеристики порошков и анодного материала.

Показано, что добавка лимонной кислоты в нитратный раствор ($CitH_3/\Sigma Me > 0,28$) предотвращает выпадение титана в осадок. Найдены оптимальные условия синтеза монофазного порошка пентатитаната лития с

размером кристаллитов ~ 120 нм и $S_{уд} = 6$ м²/г ($G/N = 0,7$, $CitH_3/\sum Me = 0,37-0,56$, $t = 700^\circ\text{C}$, $\tau_{ИВ} = 2$ ч).

Показано, что цирконий и лантан практически не встраиваются в решетку пентатитаната лития при 700°C и образуют самостоятельные фазы $c\text{-ZrO}_2$ и $\text{Li}_{0,33}\text{La}_{0,557}\text{TiO}_3$, тогда как алюминий и марганец образуют соединения состава $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Al}_x\text{O}_{12-0,5x}$, $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Mn}_x\text{O}_{12}$, где $x = 0,025 \div 0,3$.

Установлено, что наибольшей удельной ёмкостью обладают монофазные (не содержащие TiO_2 или Li_2TiO_3) порошки. Введение в состав пентатитаната лития ионов циркония, алюминия и лантана снижают электрохимические свойства материала. Наибольшей удельной ёмкостью (200 мА·ч/г при $0,5\text{C}$) обладал образец состава $\text{Li}_4\text{Ti}_{4,975}\text{Mn}_{0,025}\text{O}_{12}$.

Полученные результаты могут быть использованы для синтеза анодного материала литий-ионных аккумуляторов с высокой удельной ёмкостью, близкой к теоретической, пригодного для низкотоковых (модифицированным глицин-нитратным методом) и высокотоковых применений (твердофазным методом).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СОКРАЩЕНИЙ

РФА – рентгенофазовый анализ

ИК-спектроскопия – инфракрасная спектроскопия

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

PDF – The Powder Diffraction File

ICDD – International Center for Diffraction Data

ДТА/ТГ–МС – дифференциальный термический и термогравиметрический анализ, совмещенный с масс-спектрометрией

ОКР – области когерентного рассеяния

ИСП-МС – масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой

ПТЛ, LTO – пентатитанат лития

CitH₃ – лимонная кислота

Gly – глицин

ЛИА – литий-ионный аккумулятор

ЦТАБ – гексадецилтриметиламмонийбромид

ЭДТА – этилендиаминтетрауксусная кислота

PVDF – поливинилиденфторид

NMP – метилпирролидон

CVD – технология химического осаждения из газовой фазы

СВС- самораспространяющийся высокотемпературной синтез

УЗ – ультразвук

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Wang F.X., Xiao S.Y., Shia Y., et al. Spinel $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ as cathode material for aqueous rechargeable lithium batteries // *Electrochimica Acta*. 2013. V. 93. P. 301-306.
- 2 Zhu J.Y., Liu Q., Xiang M.W., et al. Facile synthesis of truncated octahedron $\text{LiNi}_{0.10}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$ for high-performance Li-ion batteries // *Ceramics International*. 2020. V. 46. P. 14516-14522.
- 3 Jiang J.B., Liang L.W., Li D., et al. Synthesis of high-performance cycling $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x \leq 0.10$) as cathode material for lithium batteries // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2017. V. 17. P. 9182-9185.
- 4 Bai H.L., Xu W.Q., Guo J.M., et al. High rate cyclability of nickle-doped $\text{LiNi}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ cathode materials prepared by a facile molten-salt combustion method for lithium-ion batteries // *J. Mater. Sci.-Mater. Electron.* 2018. V. 29. P. 14668-14678.
- 5 Jaiswal A., Horne C.R., Chang O., et al. Nanoscale LiFePO_4 and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ for high rate Li-Ion batteries // *J. the Electrochemical Society*. 2009. V. 156. P. A1041-A1046.
- 6 Thackeray M.M., Kang S.-H., Johnson C.S., et al. Li_2MnO_3 -stabilized LiMO_2 (M = Mn, Ni, Co) electrodes for lithium-ion batteries // *J. Materials Chemistry*. 2007. V. 17. P. 3112-3125.
- 7 Zhang, P., Liu, Y., Chai F., et al. One-step synthesis of carbon nanotubes-modified and carbon-coated $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and its application to Li half cell and $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ full cell // *J. Electron. Mater.* 2020. V. 49. P. 2529-2538.
- 8 Wen Y., Chen X., Lu X., Gu L. Interface charges boosted ultrafast lithiation in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ revealed by in-situ electron holography // *J. Energy Chemistry*. 2018. V. 27. P. 1397-1401.
- 9 Bai X., Li W., Wei A., et al. Preparation and electrochemical performance

- of F-doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ for use in the lithium-ion batteries // *Solid State Ionics*. 2018. V. 324. P. 13-19.
- 10 Zeng Z.Y., Tu J.P., Yang Y.Z., et al. Nanostructured Si/TiC composite anode for Li-ion batteries // *Electrochimica Acta*. 2008. V. 53. P. 2724-2728.
 - 11 Au M., He Y., Zhao Y., et al. Silicon and silicon-copper composite nanorods for anodes of Li-ion rechargeable batteries // *J. Power Sources*. 2011. V. 196. P. 9640-9647.
 - 12 Si Q., Hanai K., Ichikawa T., et al. High performance Si/C@CNF composite anode for solid-polymer lithium-ion batteries // *J. Power Sources*. 2011. V. 196. P. 6982-6986.
 - 13 Scrosati B. Recent advances in lithium ion battery materials // *Electrochimica Acta*. 2000. V. 45. P. 2461-2466.
 - 14 Mi C.H., Cao G.S., Zhao X.B. New development of anode in lithium-ion batteries // *Chinese J. Power Sources*. 2004. V. 28. P. 180-183.
 - 15 Premasudha M., Reddy B.R.S., Kim K.W., et al. Hydrothermal synthesis and electrochemical behavior of the SnO_2/rGO as anode materials for lithium-ion batteries // *J. Nanoscience and Nanotechnology*. 2020. V. 20. P. 7034-7038.
 - 16 Cao L.Y., Li Y., Wu J.P., et al. Facile synthesis of carbon coated MoO_3 nanorods decorated with WO_2 nanoparticles as stable anodes for lithium-ion batteries // *J. Alloys and Compounds*. 2018. V. 744. P. 672-678.
 - 17 Feng Y.F., Wu K.D., Ke J., et al. Exfoliated graphite nanosheets wrapping on $\text{MoO}_2\text{-SnO}_2$ nanoparticles as a high performance anode material for lithium ion batteries // *J. Power Sources*. 2020. V. 467. P. 1-10.
 - 18 Abraham K.M., Pasquariello D.M., Willstaedt E.B. Preparation and characterization of some lithium insertion anodes for secondary lithium batteries // *J. the Electrochemical Society*. 1990. V. 137. P. 743-749.
 - 19 Poizot P., Laruelle S., Grugeon S., et al. Nano-sized transition-metaloxides

- as negative-electrode materials for lithium-ion batteries // *Nature*. 2000. V. 407. P. 496-499.
- 20 Cabana J., Ionica-Bousquet C.M., Grey C.P., Palacin M.R. High rate performance of lithium manganese nitride and oxynitride as negative electrodes in lithium batteries // *Electrochemistry Communications*. 2010. V. 12. P. 315-318.
- 21 Ducros J.B., Bach S., Pereira-Ramos J.P., Willmann P. Comparison the electrochemical properties of metallic layered nitrides containing cobalt, nickel and copper in the 1V-0.02 V potential range // *Electrochemistry Communications*. 2007. V. 9. P. 2496-2500.
- 22 Liu Y., Matsumura T., Imanishi N., et al. Lithium transition metal nitrides with the modified morphology characteristics as advanced anode materials for lithium ion batteries // *Electrochemistry Communications*. 2004. V. 6. P. 632-636.
- 23 Takeda Y., Nishijima M., Yamahata M., et al. Lithium secondary batteries using a lithium cobalt nitride, $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$, as the anode // *Solid State Ionics*. 2000. V. 130. P. 61-69.
- 24 Zhang T., Zhang H.P., Yang L.C., et al. The structural evolution and lithiation behavior of vacuum-deposited Si film with high reversible capacity // *Electrochimica Acta*. 2008. V. 53. P. 5660-5664.
- 25 Ding N., Xu J., Yao Y., et al. Improvement of cyclability of Si as anode for Li-ion batteries. // *J. Power Sources*. 2009. V. 192. P. 644-651.
- 26 Ahn D., Raj R. Cyclic stability and C-rate performance of amorphous silicon and carbon based anodes for electrochemical storage of lithium // *J. Power Sources*. 2011. V. 196. P. 2179-2186.
- 27 Martin C., Crosnier O., Retoux R., et al. Chemical coupling of carbon nanotubes and silicon nanoparticles for improved negative electrode performance in lithium-ion batteries // *Advanced Functional Materials*. 2011. V. 21. P. 3524-3530.

- 28 Chen H.D., Hou X.H., Chen F.M., et al. Milled flake graphite/plasma nano-silicon@carbon composite with void sandwich structure for high performance as lithium ion battery anode at high temperature // Carbon. 2018. V. 130. P. 433-440.
- 29 Su Y.F., Wu F., Chen C.F. Preparation of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ from nanocrystalline TiO_2 and its lithiation performance // Acta Physico-Chimica Sinica. 2004. V. 20. P. 707-711.
- 30 Ferg E., Gummow R.J., De-Kock A., Thackeray M.M. Spinel anodes for lithium-ion batteries // J. The Electrochemical Society. 1994. V. 141. P. L147-L150.
- 31 Ohzuku T., Ueda A., Yamamoto N. Zero-strain insertion material of $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{4/3}]\text{O}_4$ for rechargeable lithium cells // J. the Electrochemical Society. 1995. V. 142. P. 1431-1435.
- 32 Zhao B., Ran R., Liu M., Shao Z. A comprehensive review of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -based electrodes for lithium-ion batteries: The latest advancements and future perspectives // Materials Science and Engineering R. 2015. V. 98. P.1-71.
- 33 Gao J.J., Gong B.L., Zhang Q.T., et al. Study of the surface reaction mechanism of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode for lithium-ion cells // Ionics. 2015. V. 21. P. 2409-2416.
- 34 Bernhard R., Meini S., Gasteiger H.A. On-line electrochemical mass spectrometry investigations on the gassing behavior of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ electrodes and its origins // J. the Electrochemical Society. 2014. V. 161. P. A497-A505.
- 35 Peng J.Y., Zeng Z.Q., Miao H.Z. Research progress on $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as anode material for lithium ion battery // Chinese J. Power Sources. 2002. P. 452-456.
- 36 Chen F., Liang H.C., Li R.G., et al. Progress in research on $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as anode for electrochemical devices // J. Inorg. Mater. 2005. V. 20. P. 537-

- 544.
- 37 Scrosati B., Panero S., Reale P., et al. Investigation of new types of lithium-ion battery materials // *J. Power Sources*. 2002. V. 105. P. 161-168.
- 38 Majima M., Ujiie S., Yagasaki E., et al. Development of long life lithium ion battery for power storage // *J. Power Sources*. 2001. V. 101. P. 53-59.
- 39 Xiang H.F., Zhang X., Jin Q.Y., et al. Effect of capacity matchup in the $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ cells // *J. Power Sources*. 2008. V. 183. P. 355-360.
- 40 Xiang H.F., Jin Q.Y., Wang R., et al. Nonflammable electrolyte for 3-V lithium-ion battery with spinel materials $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ // *J. Power Sources*. 2008. V. 179. P. 351-356.
- 41 Hu X., Deng Z., Suo J., Pan Z. A high rate, high capacity and long life $(\text{LiMn}_2\text{O}_4 + \text{AC})/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ hybrid battery-supercapacitor // *J. of Power Sources*. 2009. V. 187. P. 635-639.
- 42 Zaghbi K., Dontigny M., Guerfi A. Safe and fast-charging Li-ion battery with long shelf life for power applications // *J. of Power Sources*. 2011. V. 196. P. 3949-3954.
- 43 Фатыхов Р.Р., Хантимеров С.М., Сулейманов Н.М. Перспективы применения литий-ионных аккумуляторов в качестве резервных источников питания на электрических станциях // *Вестник КГЭУ*. 2017. Т. 36. № 4. С. 45-52.
- 44 Сибиряков Р.В., Кудрявцев Е.Н., Агафонов Д.В. и др. Синтез анодного материала $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ в среде этиленгликоля // *Фундаментальные исследования*. 2012. № 9 (ч 3). С. 707-713.
- 45 Gu Y.J., Guo Z., Liu H.Q. Structure and electrochemical properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ with Li excess as an anode electrode material for Li-ion batteries // *Electrochimica Acta*. 2014. V. 123. P. 576-581.

- 46 Peramunage D., Abraham K.M. Preparation of micron-sized $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and its electrochemistry in polyacrylonitrile electrolyte-based lithium cells // J. The Electrochemical Society. 1998. V. 145. P. 2609-2615.
- 47 Lu W., Belharouak I., Liu J., Amine K. Electrochemical and thermal investigation of $\text{Li}_{43}\text{Ti}_{53}\text{O}_4$ spinel // J. The Electrochemical Society. 2007. V. 154. P. A114-A118.
- 48 Zhou T.P., Feng X.Y., Guo X., et al. Solid-state synthesis and electrochemical performance of Ce-doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode materials for lithium-ion batteries // *Electrochimica Acta*. 2015. V. 174. P. 369-375.
- 49 Wang G.X., Bradhurst D.H., Dou S.X., Liu H.K. Spinel $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ as an anode material for lithium ion batteries // J. Power Sources. 1999. V. 83. P. 156-161.
- 50 Gao L., Qiu W.H., Zhao H.L. The effect of the reaction temperature on the electrochemical performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ // *Battery Bimonthly*. 2004. V. 34. P. 351-352.
- 51 Mergos J.A., Dervos C.T. Structural and dielectric properties of Li_2O -doped TiO_2 // *Materials Characterization*. 2009. V. 60. P. 848-857.
- 52 Liu W., Zhang J., Wang Q., et al. The effects of Li_2CO_3 particle size on the properties of lithium titanate as anode material for lithium-ion batteries // *Ionics*. 2014. V. 20. P. 1553-1560.
- 53 Senna M., Fabian M., Kavan L., et al. Electrochemical properties of spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanoparticles prepared via a low-temperature solid route // *J. Solid State Electrochemistry*. 2016. V. 20. P. 2673-2683.
- 54 Han S.W., Jeong J., Yoon D.H. Effects of high-energy milling on the solid-state synthesis of pure nano-sized $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ for high power lithium battery applications // *Appl. Phys. A-Mater. Sci. Process*. 2014. V. 114. P. 925-930.
- 55 Guerfi A., Sevigny S., Lagace M., et al. Nano-particle $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spinel as electrode for electrochemical generators // *J. Power Sources*. 2003. V. 119.

P. 88-94.

- 56 Yang J.W., Zhong H., Zhong H.Y., et al. Synthesis and influential factors of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ // J. Central South University (Science and Technology). 2005. V. 36. P. 55-59.
- 57 Li D., Shen G., Zhao W., et al. Synthesis of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ with theoretical capacity in Li_2CO_3 -ammonia-ballmilling system // Materials Research Bulletin. 2019. V. 114. P. 177-183.
- 58 Zukalová M., Fabián M., Klusáčková M., et al. Li insertion into $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spinel prepared by low temperature solid state route: Charge capability vs surface area // Electrochimica Acta. 2018. V. 265. P. 480-487.
- 59 Shen H., Søndergaard M., Christensen M., et al. Solid state formation mechanism of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ from an anatase TiO_2 source // Chemistry of Materials. 2014. V. 26. P. 3679-3686.
- 60 Han S.W., Shin J.W., Yoon D.H. Synthesis of pure nano-sized $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ powder via solid-state reaction using very fine grinding media // Ceramics International. 2012. V. 38. P. 6963-6968.
- 61 Wang D., Wu X., Zhang Y., et al. The influence of the TiO_2 particle size on the properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material for lithium-ion battery // Ceramics International. 2014. V. 40. P. 3799-3804.
- 62 Han S.W., Ryu J.H., Jeong J., Yoon D.H. Solid-state synthesis of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ for high power lithium ion battery applications // J. Alloys and Compounds. 2013. V. 570. P. 144-149.
- 63 Veljković I., Poleti D., Karanović L., et al. Solid state synthesis of extra phase-pure $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spinel // Science of Sintering. 2011. V. 43. P. 343-351.
- 64 Hong C.H., Noviyanto A., Ryu J.H., et al. Effects of the starting materials and mechanochemical activation on the properties of solid-state reacted $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ for lithium ion batteries // Ceramics International. 2012. V. 38. P. 301-310.

- 65 Kosova N.V., Devyatkina E.T. Synthesis of nanosized materials for lithium-ion batteries by mechanical activation. Studies of their structure and properties // *Russian J. Electrochemistry*. 2012. V. 48. P. 320-329.
- 66 Liu W., Wang Q., Zhang J., et al. Isothermal kinetic analysis of the effects of high-energy ball milling on solid-state reaction of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ // *Powder Technology*. 2016. V. 287. P. 373-379.
- 67 Liu W., Zhang J., Wang Q., et al. Microsized TiO_2 activated by high-energy ball milling as starting material for the preparation of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material // *Powder Technology*. 2013. V. 247. P. 204-210.
- 68 Balaz P. Applied mechanochemistry // *Mechanochemistry in nanoscience and minerals engineering*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2008. 413 p.
- 69 Fang Z.K., Zhu Y.R., Yi T.F., Xie Y. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ - LiAlO_2 Composite as high performance anode material for lithium-ion battery // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2016. V. 4. P. 1994-2003.
- 70 Zhukov A.V., Chizhevskaya S.V., Merkushev A.O. Solid-phase synthesis of Li_2TiO_3 // *Glass and Ceramics*. 2016. V. 72. P. 327-330.
- 71 Yuan T., Cai R., Shao Z. Different effect of the atmospheres on the phase formation and performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ prepared from ball-milling-assisted solid-phase reaction with pristine and carbon-precoated TiO_2 as starting materials // *J. Physical Chemistry C*. 2011. V. 115. P. 4943-4952.
- 72 Berbenni V., Milanese C., Bruni G., Marini A. Mechano-thermally activated solid-state synthesis of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spinel from Li_2CO_3 - TiO_2 mixtures // *Zeitschrift für Naturforschung B*. 2010. V. 65. P. 23-26.
- 73 Raj H., Saxena S., Sil A. Improved electrochemical performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ by reducing rutile TiO_2 phase impurity and particle size // *Materials Technology*. 2016. V. 32. P. 196-201.
- 74 Michalska M., Krajewski M., Ziolkowska D., et al. Influence of milling time in solid-state synthesis on structure, morphology and electrochemical properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ of spinel structure // *Powder Technology*. 2014. V.

266. P. 372-377.
- 75 Fang W., Zuo P., Ma Y., et al. Facile preparation of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{AB}/\text{MWCNTs}$ composite with high-rate performance for lithium ion battery // *Electrochimica Acta*. V. 94. P. 294-299.
- 76 Wolfenstine J., Foster D., Read J., et al. Effects of doping and/or atmosphere on the electrical conductivity of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ // Army Research Laboratory. 2008. 22 p.
- 77 Shin J.-W., Hong C.-H., Yoon D.-H. Effects of TiO_2 starting materials on the solid-state formation of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ // *J. Am. Ceram. Soc.* 2012. V. 95. P. 1894-1900.
- 78 Yuan T., Cai R., Ran R., et al. A mechanism study of synthesis of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ from TiO_2 anatase // *J. Alloys Compd.* 2010. V. 505. P. 367.
- 79 Ghuge N.S., Mandal D. Kinetic study of solid state reaction for the synthesis of lithium titanate by using TG-DTA // *Chemcon*. 2013. P. 1-5.
- 80 Cai J., Liu R. Kinetic analysis of solid-state reactions: a general empirical kinetic model // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2009. V. 48. P. 3249-3253.
- 81 Khawam A., Flanagan D.R. Solid-state kinetic models: basics and mathematical fundamentals // *The J. Physical Chemistry B*. 2006. V. 110. P. 17315-17328.
- 82 Гуртов В.А., Осауленко Р.Н. Физика твёрдого тела для инженеров. М.: Техносфера, 2007. 520 с.
- 83 Tang Y.F., Yang L., Qiu Z., Huang J.S. Preparation and electrochemical lithium storage of flower-like spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ consisting of nanosheets // *Electrochemistry Communications*. 2008. V. 10. P. 1513-1516.
- 84 Lai C., Dou Y.Y., Li X., Gao X.P. Improvement of the high rate capability of hierarchical structured $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ induced by the pseudocapacitive effect // *J. Power Sources*. 2010. V. 195. P. 3676-3679.

- 85 Chen J., Yang L., Fang S., Tang Y. Synthesis of sawtooth-like $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanosheets as anode materials for Li-ion batteries // *Electrochimica Acta*. 2010. V. 55. P. 6596-6600.
- 86 Zhang E., Zhang H. Hydrothermal synthesis of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ - TiO_2 composites and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and their applications in lithium-ion batteries // *Ceramics International*. 2019. V. 45. P. 7419-7426.
- 87 Wang Y.Q., Zhao J., Qu J., et al. Investigation into the surface chemistry of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanoparticles for lithium ion batteries // *Acs Applied Materials & Interfaces*. 2016. V. 8. P. 26008-26012.
- 88 Li Y., Zhao H., Tian Z., et al. Solvothermal synthesis and electrochemical characterization of amorphous lithium titanate materials // *J. Alloys Compd*. 2008. V. 455. P. 471-474.
- 89 Bach S., Pereira-Ramos J.P., Baffler N. Electrochemical properties of sol-gel $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ // *J. of Power Sources*. 1999. V. 81-82. P. 273-276.
- 90 Hao Y., Lai Q., Lu J., et al. Influence of various complex agents on electrochemical property of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material // *J. Alloys and Compounds*. 2007. V. 439. P. 330-336.
- 91 Hao Y., Lai Q., Xu Z., et al. Synthesis by TEA sol-gel method and electrochemical properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material for lithium-ion battery // *Solid State Ionics*. 2005. V. 176. P. 1201-1206.
- 92 Huang J., Jiang Z. The preparation and characterization of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ carbon nano-tubes for lithium ion battery // *Electrochimica Acta*. 2008. V. 53. P. 7756-7759.
- 93 Zhang C., Zhang Y., Wang J. at al. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ prepared by a modified citric acid sol-gel method for lithium-ion battery // *J. of Power Sources*. 2013. V. 236. P. 118-125.
- 94 Khomane R.B., Praash A.S., Ramesha K., Sathiya M. 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. V. 46. P. 1139-1142.

- 95 Stenina I.A., Yaroslavtsev A.B. Synthesis and ionic conductivity of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ // *Inorganic Materials*. 2015. V. 51. P. 69-75.
- 96 Nakahara K., Nakajima R., Matsushima T., Majima H. Preparation of particulate $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ having excellent characteristics as an electrode active material for power storage cells // *J. Power Sources*. 2003. V. 117. P. 131-136.
- 97 Yan G., Fang H., Zhao H., et al. Ball milling-assisted sol-gel route to $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and its electrochemical properties // *J. of Alloys and Compounds*. 2009. V. 470. P. 544-547.
- 98 Gao J., Jiang C., Wan C. Influence of carbon additive on the properties of spherical $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and LiFePO_4 materials for lithium-ion batteries // *Ionics*. 2010. V. 16. P. 417-424.
- 99 Hsiao K., Liao S., Chen J. Microstructure effect on the electrochemical property of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as an anode material for lithium-ion batteries // *Electrochimica Acta*. 2008. V. 53. P. 7242-7247.
- 100 Jung H., Kim J., Scrosati B. Micron-sized, carbon-coated $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as high power anode material for advanced lithium batteries // *J. of Power Sources*. 2011. V. 196. P. 7763-7766.
- 101 Wu F., Wang Z., Li X., et al. Characterization of spherical-shaped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ prepared by spray drying // *Electrochimica Acta*. 2012. V. 78. P. 331-339.
- 102 Ju S.H., Kang Y.C. Characteristics of spherical-shaped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode powders prepared by spray pyrolysis // *J. Physics and Chemistry of Solids*. 2009. V. 70. P. 40-44.
- 103 Ju S.H., Kang Y.C. Effects of types of drying control chemical additives on the morphologies and electrochemical properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode powders prepared by spray pyrolysis // *J. of Alloys and Compounds*. 2010. V. 506. P. 913-916.
- 104 Chang-Jian C.-W., Cho E.C., Huang J.H. Spray-drying synthesis of

- Li₄Ti₅O₁₂ microspheres in pilot scale using TiO₂ nanosheets as starting materials and their application in high-rate lithium ion battery // *J. Alloys and Compounds*. 2018. V. 773. P. 376-386.
- 105 Prakash A. S., Manikandan P., Ramesha K. et al. Solution-combustion synthesized nanocrystalline Li₄Ti₅O₁₂ as high-rate performance li-ion battery anode // *Chemistry of Materials*. 2010. V. 22. P. 2857-2863.
- 106 Yuan T., Cai R., Wang K. et al. Combustion synthesis of high-performance Li₄Ti₅O₁₂ for secondary Li-ion battery // *Ceramics International*. 2009. V. 35. 1757-1768.
- 107 Yuan T., Wang K., Cai R. et al. Cellulose-assisted combustion synthesis of Li₄Ti₅O₁₂ adopting anatase TiO₂ solid as raw material with high electrochemical performance // *J. of Alloys and Compounds*. 2009. V. 477. P. 665-672.
- 108 Hong J.E., Oh R.G., Yang W.G., Ryu K.S. Possibility of carbon coating with Li₄Ti₅O₁₂ at low temperature for high rate of lithium ion batteries // *Materials Technology*. 2015. V. 30. P. A18-A23.
- 109 Wang J., Zhao H., Wen Y. et al. High performance Li₄Ti₅O₁₂ material as anode for lithium-ion batteries // *Electrochimica Acta*. 2013. V. 113. P. 679-685.
- 110 Wang J., Zhao H., Li Z. et al. Revealing rate limitations in nanocrystalline Li₄Ti₅O₁₂ anodes for high-power lithium ion batteries // *Adv. Mater. Interfaces*. 2016. V. 3. Issue 13. P. 1-8.
- 111 Raja M. W., Mahanty S., Kundu M., Basu R.N. Synthesis of nanocrystalline Li₄Ti₅O₁₂ by a novel aqueous combustion technique // *J. Alloys and Compounds*. 2009. V. 468. P. 258-262.
- 112 Chen C.H., Vaughey J.T., Jansen A.N. et al. Studies of Mg-substituted Li_{4-x}Mg_xTi₅O₁₂ Spinel Electrodes (0≤x≤1) for Lithium Batteries // *J. Electrochem. Soc.* 2001. V. 148. A102-A104.
- 113 Yuan T., Yu X., Cai R. et al. Synthesis of pristine and carbon-coated

- $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and their low-temperature electrochemical performance // *J. Power Sources*. 2010. V. 195. P. 4997-5004.
- 114 Yan B., Li M., Li X. et al. Novel understanding of carbothermal reduction enhancing electronic and ionic conductivity of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode // *J. Mater. Chem.* 2015. V. A3. P. 11773-11781.
- 115 Ouyang C.Y., Zhong Z.Y., Lei M.S. Ab initio studies of structural and electronic properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spinel // *Electrochem. Commun.* 2007. V. 9. P. 1107-1112.
- 116 Scharner S., Weppner W., Schmid-Beurmann P. Evidence of two-phase formation upon lithium insertion into the $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$ Spinel // *J. Electrochem. Soc.* 1999. V. 146. P. 857-861.
- 117 Yi T.F., Yang S.Y., Li X.Y. et al. Sub-micrometric $\text{Li}_{4-x}\text{Na}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.2$) spinel as anode material exhibiting high rate capability // *J. Power Sources*. 2014. V. 246. P. 505-511.
- 118 Lee S.H., Kim H.K., Yun Y.S. et al. A novel high-performance cylindrical hybrid supercapacitor with $\text{Li}_{4-x}\text{Na}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /activated carbon electrodes // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2014. V. 39. P. 16569-16575.
- 119 Zhao F., Xue P., Ge H.H. et al. Na-doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as an anode material for sodium-ion battery with superior rate and cycling performance // *J. the Electrochemical Society*. 2016. V. 163. P. A690-A695.
- 120 Kitta M., Kohyama M. Mechanism of the Na-substituted spinel phase generation in a $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ electrode via sodium-ion battery cycling // *Electrochemistry*. 2018. V. 86. 194-197.
- 121 Liu Z.X., Sun L.M., Yang W.Y. et al. The synergic effects of Na and K co-doping on the crystal structure and electrochemical properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as anode material for lithium ion battery // *Solid State Sciences*. 2015. V. 44. P. 39-44.
- 122 Ji S., Zhang J., Wang W. 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. V. 123. P. 510-515.
- 123 Wang W., Jiang B., Xiong W.Y. et al. A nanoparticle Mg-doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ for high rate lithium-ion batteries // *Electrochimica Acta*. 2013. V. 114. P. 198-204.
- 124 Li F.Y., Zeng M., Li J., Xu H. Preparation and electrochemical performance of Mg-doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanoparticles as anode materials for lithium-ion batteries // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2015. V. 10. P. 10445-10453.
- 125 Cheng Q., Tang S., Liu C. et al. Preparation and electrochemical performance of $\text{Li}_{4-x}\text{Mg}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as anode materials for lithium-ion battery // *J. Alloys and Compounds*. 2017. V. 722. P. 229-234.
- 126 Li X., Qu M.Z., Yu Z.L. 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 // *Chin. J. Inorg. Chem.* 2010. V. 26. P. 233-239.
- 127 Zhang Q.Y., Zhang C.L., Li B. et al. Preparation and electrochemical properties of Ca-doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as anode materials in lithium-ion battery // *Electrochimica Acta*. 2013. V. 98. P. 146-152.
- 128 Deng H.M., Liang W., Nie D.X. et al. High rate performance of Ca-doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode nanomaterial for the lithium-ion batteries // *J. Nanomaterials*. 2018. Article ID 7074824. P. 1-6.
- 129 Wang L., Zhang Y., Guo H. et al. Structural and electrochemical characteristics of Ca-doped "flower-like" $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ motifs as high-rate anode materials for lithium-ion batteries // *Chemistry of Materials*. 2018. V. 30. P. 671-684.
- 130 Hyun C.B., Lee D.J., Kwon Y.J., Park S.T. Study of the electrochemical properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ doped with Ba and Sr anodes for lithium-ion secondary batteries // *J. The Korean Ceramic Society*. 2010. V. 47. P. 638-642.

- 131 Shenouda Y., Murali K.R. Electrochemical properties of doped lithium titanate compounds and their performance in lithium rechargeable batteries // *J. Power Sources*. 2008. V. 176. P. 332-339.
- 132 Zhao H.L., Li Y., Zhu Z.M. et al. 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 // *Electrochimica Acta*. 2008. V. 53. P. 7079-7083.
- 133 Ncube N.M., Mhlongo W.T., McCrindle R.I., Zheng H.T. The electrochemical effect of Al-doping on $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as anode material for lithium-ion batteries // *Mater. Today-Proc*. 2018. V. 5. P. 10592-10601.
- 134 Singh H., Topsakal M., Attenkofer K. et al. Identification of dopant site and its effect on electrochemical activity in Mn-doped lithium titanate // *Phys. Rev. Mater*. 2018. V. 2. P. 1-8.
- 135 Ge Y.Q., Jiang H., Fu K. et al. Copper-doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /carbon nanofiber composites as anode for high-performance sodium-ion batteries // *J. Power Sources*. 2014. V. 272. P. 860-865.
- 136 Zhang Z.W., Cao L.Y., Huang J.F. et al. Hydrothermal synthesis of Zn-doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ with improved high rate properties for lithium ion batteries // *Ceramics International*. 2013. V. 39. P. 6139-6143.
- 137 Zou S., Zhang Y.M., Xue C.H. et al. Electrochemical characteristics of pure and Al, Mn-doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as high-performance anode materials for li-ion batteries // *Chemistry Letters*. 2019. V. 48. P. 708-711.
- 138 Nan H., Zhang Y.M., Wei H.M. et al. Low-cost and environmentally friendly synthesis of an Al^{3+} and Mn^{4+} co-doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ composite with carbon quantum dots as an anode for lithium-ion batteries // *RSC Adv*. 2019. V. 9. P. 22101-22105.
- 139 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 // *J. Energy Res*. 2011. V. 35. P. 68-77.
- 140 Lina J.Y., Hsua C.C., Hoa H.P., Wu S. Sol-gel synthesis of aluminum

- doped lithium titanate anode material for lithium ion batteries // *Electrochimica Acta*. 2013. V. 87. P. 126-132.
- 141 Nithya V.D., Selvan R.K., Vediappan K. et al. Molten salt synthesis and characterization of $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Mn}_x\text{O}_{12}$ ($x=0.0, 0.05$ and 0.1) as anodes for Li-ion batteries // *Applied Surface Science*. 2012. V. 261. P. 515-519.
- 142 Yi T.F., Shu J., Zhu Y.R. et al. Advanced electrochemical performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_{4.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_{12}$ as a reversible anode material down to 0 V // *J. Power Sources*. 2010. V.195. P. 285-288.
- 143 Yang C.C., Hu H.C., Lin S.J., Chien W.C. Electrochemical performance of V-doped spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ composite anode in Li-half and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiFePO}_4$ -full cell // *J. Power Sources*. 2014. V. 258. P. 424-433.
- 144 Saxena S., Sil A. Role of calcination atmosphere in vanadium doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ for lithium ion battery anode material // *Materials Research Bulletin*. 2017. V. 96. P. 449-457.
- 145 Demirel S., Altin S. Structural properties and electrochemical performance V-doping $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode materials // *J. Mater. Sci.-Mater. Electron*. 2019. V. 30. P. 11665-11675.
- 146 Wang S.L., Chen X., Zhang Y. et al. Lithium adsorption from brine by iron-doped titanium lithium ion sieves // *Particuology*. 2018. V. 41. P. 40-47.
- 147 Hernandez-Carrillo R.A., Ramos-Sanchez G., Guzman-Gonzalez G. et al. Synthesis and characterization of iron-doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ microspheres as anode for lithium-ion batteries // *J. Alloys and Compounds*. 2018. V. 735. P. 1871-1877.
- 148 Kang J.R., Dong G.X., Li Z.F., Li L. Enhanced electrochemical performance of Fe-doping $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material for energy storage device // *Chem. Pap*. 2020. V. 74. P. 1495-1504.
- 149 Zhang C.C., Shao D., Yu J.F. et al. Synthesis and electrochemical performance of cubic Co-doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material for high-

- performance lithium-ion batteries // *J. Electroanalytical Chemistry*. 2016. V. 776. P. 188-192.
- 150 Liang Q., Cao N., Song Z.H. et al. Co-doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanosheets with enhanced rate performance for lithium-ion batteries // *Electrochimica Acta*. 2017. V. 251. P. 407-414.
- 151 Abureden S., Hassan F.M., Lui G. et al. Multigrain electrospun nickel doped lithium titanate nanofibers with high power lithium ion storage // *J. Mater. Chem. A*. 2016. V. 4. P. 12638-12647.
- 152 Chen C.C., Huang Y.A., An C.H. et al. Copper-doped dual phase $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ - TiO_2 nanosheets as high-rate and long cycle life anodes for high-power lithium-ion batteries // *ChemSusChem*. 2015. V. 8. P. 114-122.
- 153 Liu Y.X., Zhao M.Y., Xu H., Chen J. Fabrication of continuous conductive network for $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode by Cu-doping and graphene wrapping to boost lithium storage // *J. Alloys and Compounds*. 2019. V. 780. P. 1-7.
- 154 Yi T.F., Liu H.P., Zhu Y.R. et al. Improving the high rate performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ through divalent zinc substitution // *J. Power Sources*. 2012. V. 215. P. 258-265.
- 155 Wu D.M., Cheng Y.P. Enhanced high-rate performance of sub-micro $\text{Li}_4\text{Ti}_{4.95}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_{12}$ as anode material for lithium-ion batteries // *Ionics*. 2013. V. 19. P. 395-399.
- 156 Ji X.Y., Lu Q.F., Guo E.Y. et al. Bamboo-shaped Zn^{2+} -doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanofibers: One-step controllable synthesis and high-performance lithium-ion batteries // *J. the Electrochemical Society*. 2018. V. 165. P. A534-A541.
- 157 Kim J.G., Park M.S., Hwang S.M. et al. Zr^{4+} doping in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode for lithium-ion batteries: Open Li^+ diffusion paths through structural imperfection // *ChemSusChem*. 2014. V. 7. P. 1451-1457.
- 158 Hou L.N., Qin X., Gao X.J. et al. Zr-doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode materials with high specific capacity for lithium-ion batteries // *J. Alloys and*

- Compounds. 2019. V. 774. P. 38-45.
- 159 Zhu Y.R., Yi T.F., Ma H.T. et al. Improved electrochemical performance of Ag-modified $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material in a broad voltage window // *J. Chem. Sci.* 2014. V. 126. P. 17-23.
- 160 Sharmila S., Senthilkumar B., Nithya V.D. et al. Electrical and electrochemical properties of molten salt-synthesized $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Sn}_x\text{O}_{12}$ ($x=0.0, 0.05$ and 0.1) as anodes for Li-ion batteries // *J. Physics and Chemistry of Solids.* 2013. V. 74. P. 1515-1521.
- 161 Ding K.Q., Zhao Y.B., Zhao M.A. et al. The influence of SnCl_4 doping on the electrochemical performance of spinel lithium titanate ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) Anode Material // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2015. V. 10. P. 7917-7928.
- 162 Pu Z.Y., Lan Q.Y., Li Y.M. et al. Preparation of W-doped hierarchical porous $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /brookite nanocomposites for high rate lithium ion batteries at -20°C // *J. Power Sources.* 2019. V. 437. P. 1-10.
- 163 Ding K.Q., Wei B.J., Zhang Y. et al. High performance of Pb-doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as an anode material for lithium ion batteries // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2017. V. 12. P. 8381-8398.
- 164 Subburaj T., Prasanna K., Kim K.J. et al. Structural and electrochemical evaluation of bismuth doped lithium titanium oxides for lithium ion batteries // *J. Power Sources.* 2015. V. 280. P. 23-29.
- 165 Bai Y.J., Gong C., Qi Y.X. et al. Excellent long-term cycling stability of La-doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material at high current rates // *J. Dynamic Article.* 2012. V. 22. P. 19054-19060.
- 166 Qiu C., Yuan Z., Liu L. et al. Sol-gel preparation and electrochemical properties of La-doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material for lithium-ion battery // *J. Solid State Electrochem.* 2013. V. 17. P. 841-847.
- 167 Gao J., Ying J., Jiang C., Wan C. Preparation and characterization of spherical La-doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material for lithium ion batteries // *J. Ionics.* 2009. V. 15. P. 597-601.

- 168 Yi T.F., Xie Y., Wu Q. et al. High rate cycling performance of lanthanum-modified $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode materials for lithium-ion batteries // *J. Power Sources*. 2012. V. 214. P. 220-226.
- 169 Bai Y.J., Gong C., Luna N., Qi Y.X. Yttrium-modified $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as an effective anode material for lithium ion batteries with outstanding long-term cyclability and rate capabilities // *J. Mater. Chem. A*. 2013. V. 1. P. 89-96.
- 170 Yan G.L., Xu X.R., Zhang W.T. et al. Preparation and electrochemical performance of P^{5+} -doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as anode material for lithium-ion batteries // *Nanotechnology*. 2020. V. 31. P. 1-11.
- 171 Qiu C.X., Yuan Z.Z., Liu L. et al. 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 // *J. Inorg. Mater.* 2013. V. 28. P. 727-732.
- 172 Ali B., Muhammad R., Anang D.A. et al. Ge-doped $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Ge}_x\text{O}_{12}$ ($x=0.05$) as a fast-charging, long-life bi-functional anodematerial for lithium- and sodium-ion batteries // *Ceramics International*. 2020. V. 46. P. 16556-16563.
- 173 Tian B.B., Xiang H.F., Zhang L. et al. Niobium doped lithium titanate as a high rate anode material for Li-ion batteries // *Electrochimica Acta*. 2010. V. 55. P. 5453-5458.
- 174 Shi L., Hu X.L., Huang Y.H. Fast microwave-assisted synthesis of Nb-doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ for high-rate lithium-ion batteries // *J. Nanoparticle Research*. 2014. V. 16. 2332. 11 p.
- 175 Zhang X.L., Hu G.R., Peng Z.D. 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 // *J. Inorg. Mater.* 2011. V. 26. P. 443-448.
- 176 Ghadkolai M.A., Creager S., Nanda J., Bordia R.K. Freeze Tape Cast Thick Mo Doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ electrodes for lithium-ion batteries // *J. the Electrochemical Society*. 2017. V. 164. P. A2603-A2610.

- 177 Jhan Y.R., Duh J.G. Electrochemical performance and low discharge cut-off voltage behavior of ruthenium doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ with improved energy density // *Electrochimica Acta*. 2012. V. 63. P. 9-15.
- 178 Wang W., Wang H.L., Wang S.B. et al. Ru-doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode materials for high rate lithium-ion batteries // *J. Power Sources*. 2013. V. 228. P. 244-249.
- 179 Li F.Y., Zeng M., Li J. et al. Sb doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ hollow spheres with enhanced lithium storage capability // *RSC Adv*. 2016. V. 6. P. 26902-26907.
- 180 Wolfenstine J., Allen J.L. Electrical conductivity and charge compensation in Ta doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ // *J. Power Sources*. 2008. V. 180. P. 582-585.
- 181 Hu G.R., Zhang X.L., Peng Z.D. Preparation and electrochemical performance of tantalum-doped lithium titanate as anode material for lithium-ion battery // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2011. V. 21. P. 2248-2253.
- 182 Guo M., Wang S.Q., Ding L.X. et al. Tantalum-doped lithium titanate with enhanced performance for lithium-ion batteries // *J. Power Sources*. 2015. V. 283. P. 372-380.
- 183 Guo M., Chen H.B., Wang S.Q. et al. TiN-coated micron-sized tantalum-doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ with enhanced anodic performance for lithium-ion batteries // *J. Alloys and Compounds*. 2016. V. 687. P. 746-753.
- 184 Zhang Q.Y., Zhang C.L., Li B. et al. Preparation and characterization of W-doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material for enhancing the high rate performance // *Electrochimica Acta*. 2013. V. 107. P. 139-146.
- 185 Wang Z.Y., Sun L.M., Yang W.Y. et al. Unveiling the synergic roles of Mg/Zr co-doping on rate capability and cycling stability of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ // *J. the Electrochemical Society*. 2019. V. 166. P. A658-A666.
- 186 Sun L.M., Liu Z.X., Wang Z.Y. et al. The synergic effects of Ca and Sm co-doping on the crystal structure and electrochemical performances of

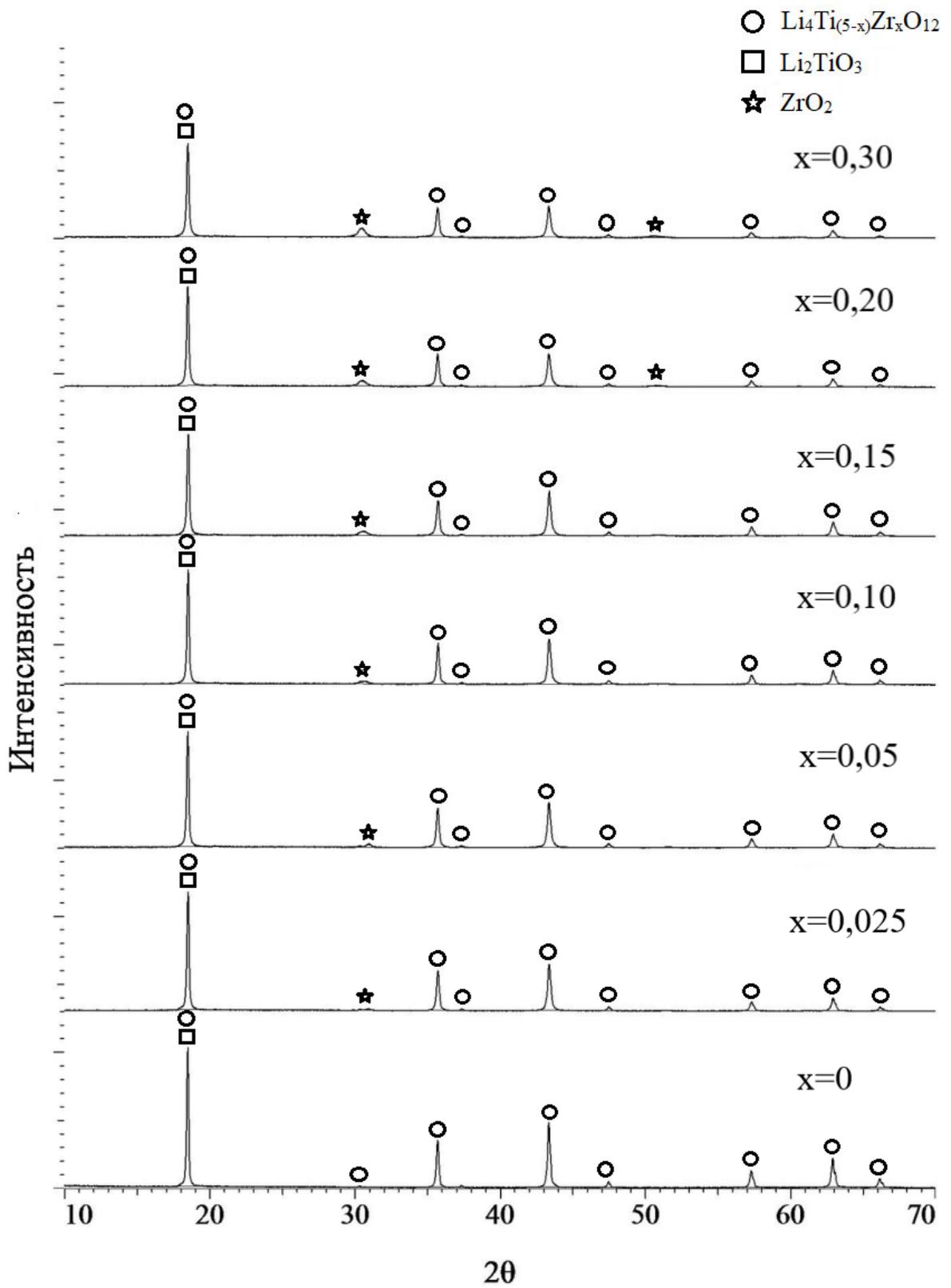
- $\text{Li}_{4-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_5\text{Sm}_x\text{O}_{12}$ anode material // *Solid State Sciences*. 2019. V. 87. P. 110-117.
- 187 He H.H., Guo Q., Zhang D.Y., Chang C.K. $\text{Li}_3\text{Ti}_4\text{CoCrO}_{12}$, a new substituted lithium titanium compound as anode material for lithium ion batteries // *J. Solid State Chemistry*. 2019. V. 279. 120970. P. 1-6.
- 188 Zhao Z., Xu Y.L., Ji M.D., Zhang H. Synthesis and electrochemical performance of F-doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ for lithium-ion batteries // *Electrochimica Acta*. 2013. V. 109. P. 645-650.
- 189 Chen Y., Qian C., Zhang P.F. et al. Fluoride doping $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanosheets as anode materials for enhanced rate performance of lithium-ion batteries // *J. Electroanalytical Chemistry*. 2018. V. 815. P. 123-129.
- 190 Ni H.F., Song W.L., Fan L.Z., Wang Y.Z. Enhanced rate performance of lithium titanium oxide anode material by bromine doping // *Ionics*. 2015. V. 21. P. 3169-3176.
- 191 Yang Z.Z., Wang J.Q., Zhang Q.H. et al. Doping the $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ lattice with extra-large anions // *Mater. Express*. 2015. V. 5. P. 457-462.
- 192 Kim J.B., Lee S.G., Cho S.Y. et al. Doping behavior of Br in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode materials and their electrochemical performance for Li-ion batteries // *Ceramics International*. 2019. V. 45. P. 17574-17579.
- 193 Salvatore K.L., Lutz D.M., Guo H.Y., et al. Solution-based, anion-doping of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanoflowers for lithium-ion battery applications // *Chem.-Eur. J.* 2020. V. 26. P. 9389-9402.
- 194 Shi Q.F., Wu X.M., Wu X.W. et al. High performance of beta-cyclodextrin-derived $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ anode composites for lithium-ion battery // *Ionics*. 2020. V. 26. P. 2217-2223.
- 195 Li R.Y., Chen T.Y., Sun B.B. et al. Novel lithium titanate-graphene hybrid containing two graphene conductive frameworks for lithium-ion battery with excellent electrochemical performance // *Materials Research Bulletin*. 2015. V. 70. P. 965-975.

- 196 Roh H.K., Lee G.W., Haghghat-Shishavan S. et al. Polyol-mediated carbon-coated $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanoparticle/graphene composites with long-term cycling stability for lithium and sodium ion storages // *Chem. Eng. J.* 2020. V. 385. P. 1-9.
- 197 Li J., Huang S., Xu S.J. et al. Synthesis of spherical silver-coated $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material by a sol-gel-assisted hydrothermal method // *nanoscale Res. Lett.* 2017. V. 12. P. 1-9.
- 198 Krajewski M., Hamankiewicz B., Michalska M. et al. Electrochemical properties of lithium-titanium oxide, modified with Ag-Cu particles, as a negative electrode for lithium-ion batteries // *RSC Adv.* 2017. V. 7. P. 52151-52164.
- 199 Hsieh C.T., Chang B.S., Lin J.Y., Juang R.S. Improvement of rate capability of spinel lithium titanate anodes using microwave-assisted zinc nanocoating // *J. Alloys and Compounds.* 2012. V. 513. P. 393-398.
- 200 Gangaja B., Nair S., Santhanagopalan D. Surface-engineered $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanoparticles by TiO_2 coating for superior rate capability and electrochemical stability at elevated temperature // *Applied Surface Science.* 2019. V. 480. P. 817-821.
- 201 Ding M., Liu H., Zhu J.F. et al. Constructing of hierarchical yolk-shell structure $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ - SnO_2 composites for high rate lithium ion batteries // *Applied Surface Science.* 2018. V. 448. P. 389-399.
- 202 Yang X.J., Huang Y.D., Wang X.C. et al. High rate capability core-shell lithium titanate@ceria nanosphere anode material synthesized by one-pot co-precipitation for lithium-ion batteries // *J. Power Sources.* 2014. V. 257. P. 280-285.
- 203 Yi T.F., Wu J.Z., Li M. et al. Enhanced fast charge-discharge performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as anode materials for lithium-ion batteries by Ce and CeO_2 modification using a facile method // *RSC Adv.* 2015. V. 5. P. 37367-37376.

- 204 Song K., Seo D.H., 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. Phys. Chem. Lett.* 2014. V. 5. P. 1368-1373.
- 205 Ji X.Y., Li D., Lu Q.F. et al. Electrospinning preparation of one-dimensional Co^{2+} -doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanofibers for high-performance lithium ion battery // *Ionics*. 2018. V. 24. P. 1887-1894.
- 206 Wei A.J., Mu J.P., He R. et al. Preparation of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /carbon nanotubes composites and $\text{LiCoO}_2/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ full-cell with enhanced electrochemical performance for high-power lithium-ion batteries // *J. Physics and Chemistry of Solids*. 2020. V. 138. P. 1-10.
- 207 Han C.P., He Y.B., Li B.H. et al. Highly crystalline lithium titanium oxide sheets coated with nitrogen-doped carbon enable high-rate lithium-ion batteries // *ChemSusChem*. 2014. V. 7. P. 2567-2574.
- 208 Kang J.R., Dong G.X., Li Z.F., Li L. Preparation and electrochemical properties of nanorods and nanosheets structural $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as anode for lithium ion batteries // *J. Mater. Sci.-Mater. Electron.* 2018. V. 29. P. 12615-12623.
- 209 Wang C., Wang S.A., He Y.B. et al. Combining fast Li-ion battery cycling with large volumetric energy density: Grain boundary induced high electronic and ionic conductivity in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spheres of densely packed nanocrystallites // *Chemistry of Materials*. 2015. V. 27. P. 5647-5656.
- 210 Zhu K.X., Gao H.Y., Hu G.X. et al. Scalable synthesis of hierarchical hollow $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ microspheres assembled by zigzag-like nanosheets for high rate lithium-ion batteries // *J. Power Sources*. 2017. V. 340. P. 263-272.
- 211 Yan H., Zhang D., Guo G.B. et al. Hydrothermal synthesis of spherical $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ material for a novel durable $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ full lithium ion battery // *Ceramics International*. 2016. V. 42. P.14855-14861.
- 212 Becker D., Haberkorn R., Kickelbick G. Mechanochemical induced

- structure transformations in lithium titanates: a detailed PXRD and ^6Li MAS NMR study // *Inorganics*. 2018. V. 6. P. 1-17.
- 213 Banerjee S., Sujatha Devi P. Sinter-active nanocrystalline CeO_2 powder prepared by a mixed fuel process: Effect of fuel on particle agglomeration // *J. Nanoparticle Research*. 2007. V. 9. issue 6. P. 1097-1107.
- 214 Vashook V., Zosel J., Sperling E. et al. Nanocomposite ceramics based on $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ and MgO // *Solid State Ionics*. 2016. V. 288. P. 98-102.
- 215 Мацукевич И.В., Крутько Н.П., Овсеенко Л.В. и др. Влияние метода получения на адсорбционные свойства наноструктурированного порошка MgO // *Вестник Национальной академии наук Беларуси. Серия химических наук*. 2018. Т. 54. № 3. С. 281-288.
- 216 Бокий Г.Б. Кристаллохимия // Уч. изд. - 3-е изд., перераб. и доп. - М.: Наука. 1971. 400 с.
- 217 Zhang Y., Huang L., Zhou Z. et al. Hierarchical carambola-like $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ - TiO_2 composites as advanced anode materials for lithium-ion batteries // *Electrochimica Acta*. 2016. V. 195. P. 124-133.
- 218 Humaira S.B., Dalaver H.A., Shafiq U., Bilal A. Electrochemical characteristics and Li^+ ion intercalation kinetics of dual-phase $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}_2\text{TiO}_3$ composite in the voltage range 0-3 V // *J. Phys. Chem*. 2016. V. 18. P. 9553-9561.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Рисунок П.1 – Дифрактограммы порошков $\text{Li}_4\text{Ti}_{(5-x)}\text{Zr}_x\text{O}_{12}$

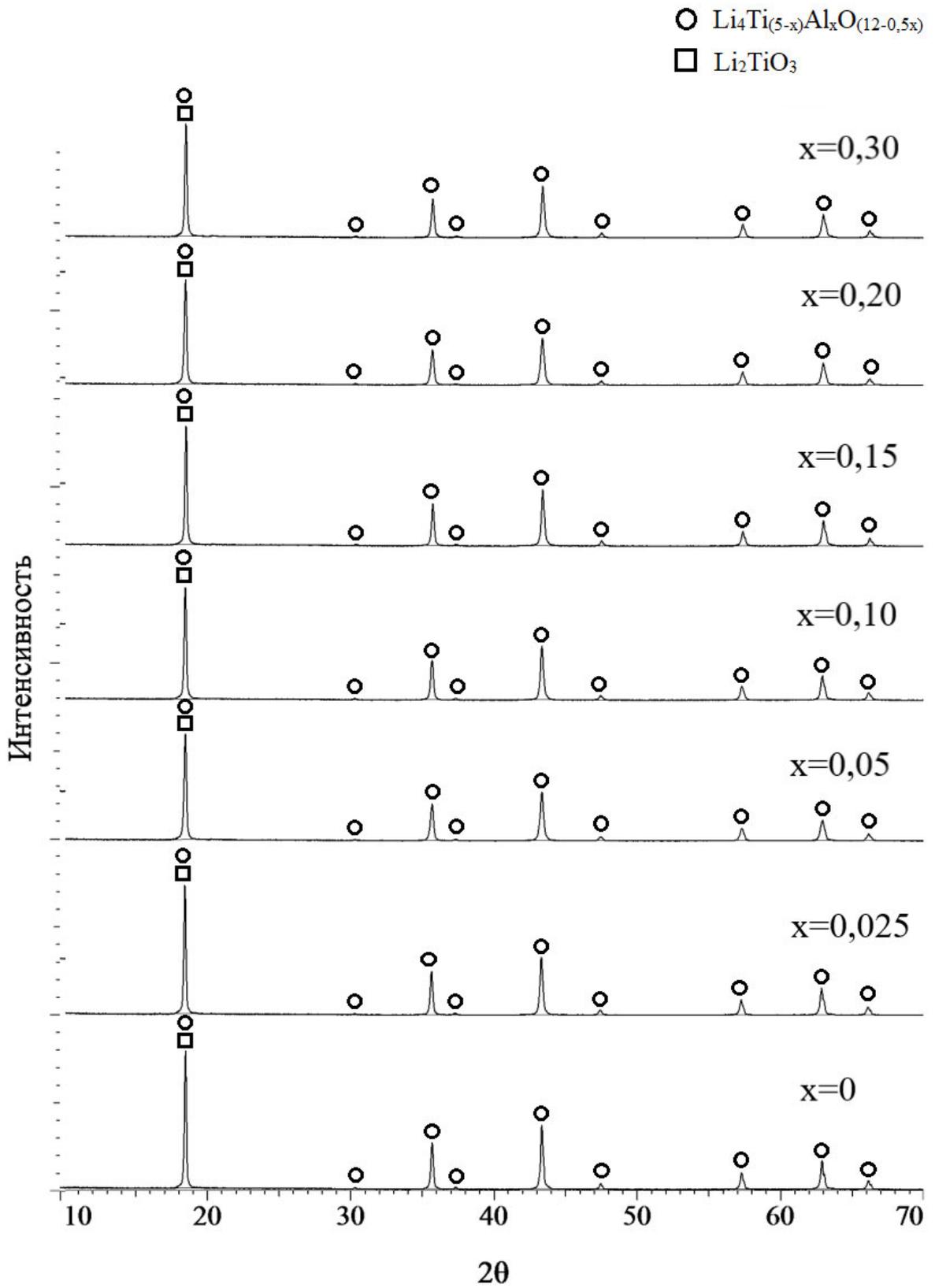


Рисунок П.2 – Дифрактограммы порошков $\text{Li}_4\text{Ti}_{(5-x)}\text{Al}_x\text{O}_{(12-0,5x)}$

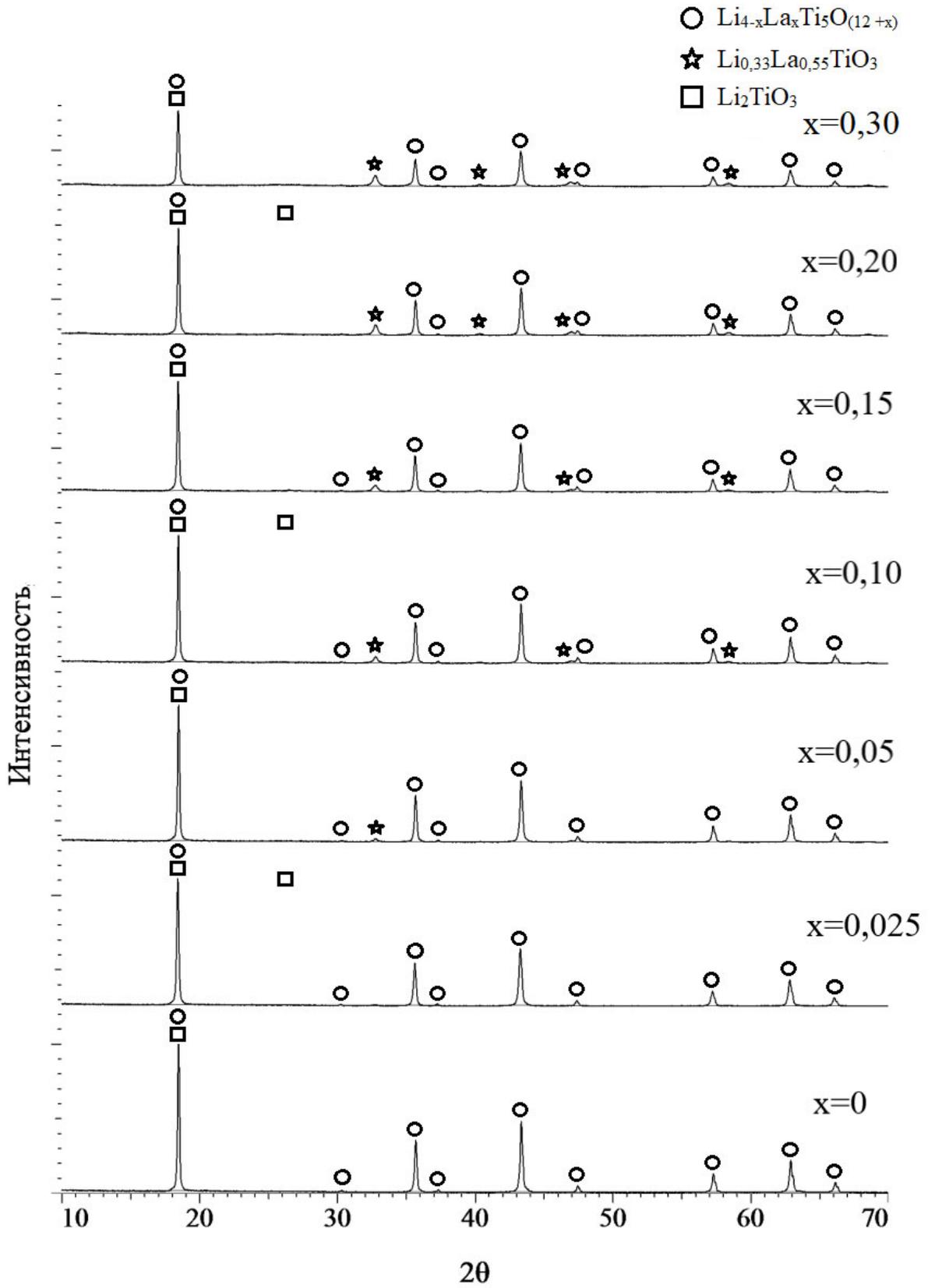
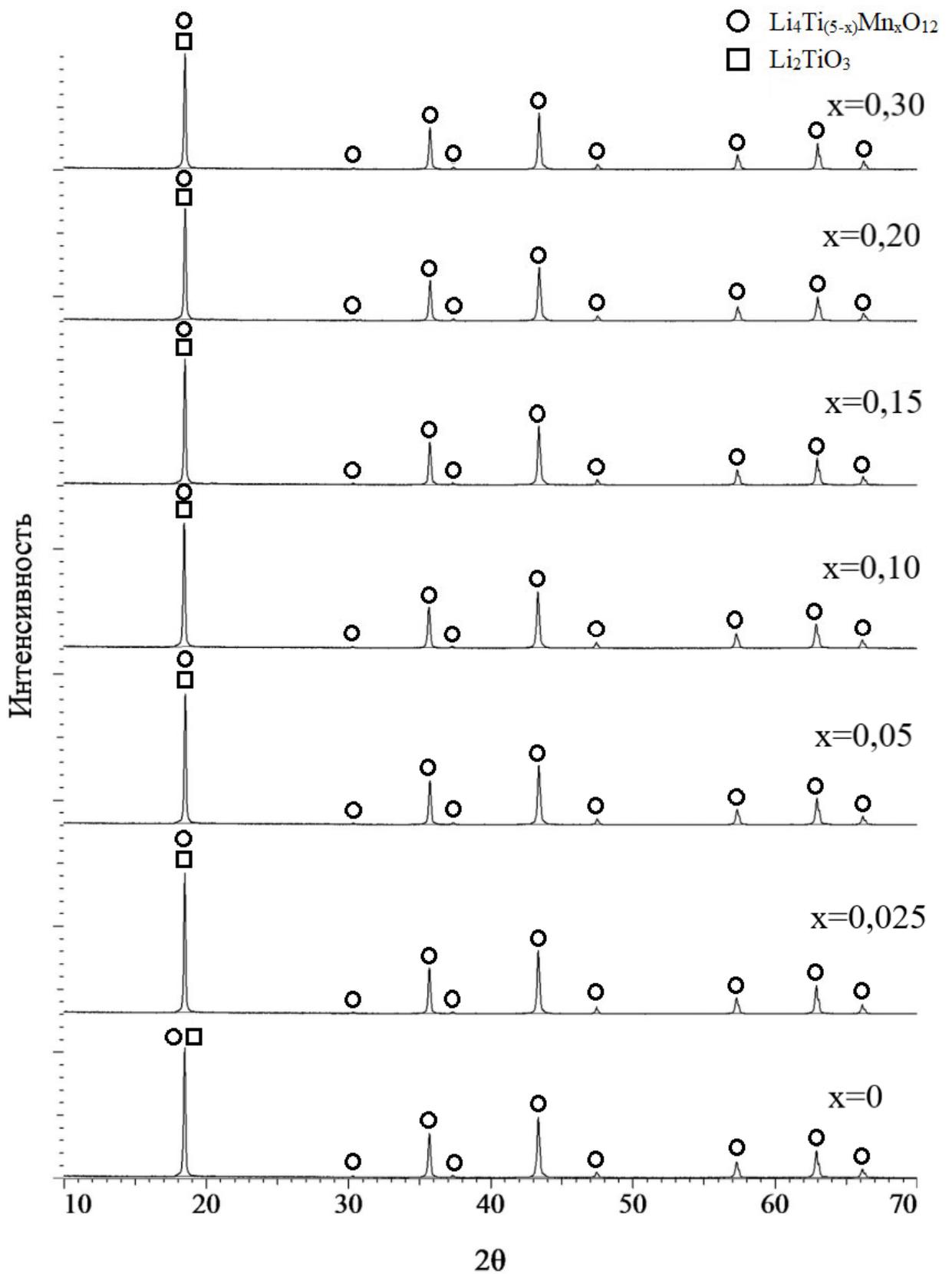


Рисунок П.3 – Дифрактограммы порошков $\text{Li}_{(4-x)}\text{La}_x\text{Ti}_5\text{O}_{(12+x)}$

Рисунок П.4 – Дифрактограммы порошков $\text{Li}_4\text{Ti}_{(5-x)}\text{Mn}_x\text{O}_{12}$