УДК 544.6.018+546.824

ВЛИЯНИЕ ИСТОЧНИКА УГЛЕРОДА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ Li₄Ti₅O₁₂/C, ПОЛУЧЕННЫХ ТВЕРДОФАЗНЫМ МЕТОДОМ

© 2019 г. И. А. Стенина^{1, *}, А. Н. Соболев^{1, 2}, А. А. Кузьмина³, Т. Л. Кулова³, А. Б. Ярославцев¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,

Россия, 119991 Москва, Ленинский пр., 31

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, 125047 Москва, Миусская пл., 9

³Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук,

Россия, 119071 Москва, Ленинский пр., 31 корп. 4

*e-mail: stenina@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 10.01.2019 г.

После доработки 12.02.2019 г. Принята к публикации 20.02.2019 г.

Твердофазным методом получены композиционные анодные материалы $Li_4Ti_5O_{12}/C$, для которых литий- или титансодержащий реагенты (лактат, ацетат, ацетилацетонат лития, оксиацетилацетонат титана), используемые для синтеза титаната лития, одновременно являлись и источником углерода. В качестве последнего также выступали различные поверхностно-активные вещества: Pluronic123 (P123) и цетилтриметиламмоний бромид (СТАВ). Полученные композиты охарактеризованы с помощью РФА, СЭМ, КР-спектроскопии, проведено их электрохимическое исследование. Наилучшие электрохимические характеристики получены для материалов, при синтезе которых использовался P123. Так, разрядная емкость $Li_4Ti_5O_{12}/C$, полученного на основе $TiO_2/P123$ и лактата лития, составляет 119 и 44 мА ч/г при плотностях тока 200 и 3200 мА/г. При использовании ацетилацетонатов лития и титана получаются материалы с высоким содержанием углерода и большей деградацией при циклировании при высоких плотностях тока.

Ключевые слова: Li₄Ti₅O₁₂, Pluronic123, CTAB, углеродное покрытие, твердофазный синтез, анодный материал

DOI: 10.1134/S0002337X19080153

введение

В современном мире литий-ионные аккумуляторы распространены повсеместно. В качестве анодного материала в них чаще всего используется графит. Однако он обладает достаточно весомыми недостатками, такими как высокие вероятность возгорания и степень деградации при продолжительном циклировании. Одним из перспективных материалов, способных заменить графит, является титанат лития $Li_4Ti_5O_{12}$ (LTO), в первую очередь за счет своей безопасности, минимальной деградации при циклировании, а также благодаря практически постоянному рабочему потенциалу ~1.5 В и относительно высокой теоретической емкости (175 мА ч/г) [1-3]. Основными недостатками LTO являются высокий для анодного электрода потенциал, недостаточно высокие величины электронной и литиевой проводимости, что снижает его практическую значимость [4]. Известны различные методы улучшения электрохимических характеристик электродных материалов, среди

которых следует выделить получение наноразмерных частиц [5-7], гетровалентное допирование [8-12] и нанесение высокопроводящих покрытий, в первую очередь углеродных [13–15], что способствует росту электронной проводимости и улучшению электрического контакта между частицами. Кроме того, введение углеродного материала или его прекурсора на стадии формирования частиц электродного материала (метод in situ) позволяет ограничить их рост. В результате могут быть получены материалы с меньшим размером частиц, характеризующиеся высокой проводимостью. При этом представляется весьма перспективным способ получения углеродного покрытия без использования дополнительного, "внешнего", источника углерода – в его качестве выступают реагенты для синтеза электродного материала, чаще всего органические соли.

Наиболее распространенными методами синтеза титаната лития являются золь—гель [16, 17], гидротермальный [18, 19] и твердофазный методы

[13, 20-22]. Основными преимуществами последнего метода являются, в первую очередь, низкая стоимость, сравнительная легкость проведения реакций (высокотемпературный отжиг часто требуется на заключительном этапе и при использовании других методов), возможность допирования материала различными элементами, в т.ч. и такими, которые практически нерастворимы в условиях проведения гидротермальной или зольгель-реакции. В отличие от различных разновидностей золь-гель-метода (метод Печини, цитратный метод и пр.) при твердофазном синтезе композитов с углеродом источником последнего могут служить только непосредственно используемые в реакции соединения лития и титана, в частности, органические соли лития [22] или ацетилацетонат титана [23]. Это обстоятельство позволяет корректно оценить влияние различных источников углерода на качество получаемого углеродного покрытия и соответственно электрохимические свойства композитов.

Основным исходным титансодержащим реагентом в случае твердофазного метода синтеза Li₄Ti₅O₁₂ является диоксид титана. При этом для интенсификации протекания реакции проводят многочасовое измельчение в шаровой мельнице содержащей его смеси, что значительно усложняет и удорожает процесс синтеза. В то же время использование мелкодисперсного TiO₂ часто позволяет достичь хороших результатов и без предварительного интенсивного помола [24]. Наиболее часто такой диоксид титана получают в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ): цетилтриметиламмоний бромида (СТАВ) [25] и Pluronic123 (P123) [26], которые сгорают в результате последующего высокотемпературного отжига на воздухе. В то же время за счет образования мицелл в ходе синтеза в присутствии сурфактантов при их пиролизе можно ожидать получения равномерного углеродного покрытия. Однако на настоящий момент данные об использовании этих соединений в качестве источника углеродного покрытия в литературе отсутствуют.

Целью работы является твердофазный синтез композиционных материалов $Li_4Ti_5O_{12}/C$, для которых литий- или титансодержащий реагенты, а также ПАВ, используемые при получении оксида титана, одновременно являются и источниками углерода, и исследование электрохимических характеристик полученных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оксид титана получали осаждением изопропоксида титана (97%, Aldrich) в присутствии следующих ПАВ: Pluronic 123 (P123, средняя молекулярная масса 5800, Aldrich), цетилтриметиламмоний бромида (СТАВ, >96%, Fluka). Предварительно СТАВ растворяли в 32%-ном водном растворе этилового спирта (*Et*OH). Для полного растворения P123 в 6%-ной HCl смесь перемешивали при 50°С в течение 3 ч. Затем к полученным растворам по каплям прибавляли изопропоксид титана. Смеси оставляли при интенсивном перемешивании при 25°С на 3 ч и при 50°С на 24 ч в случае использования СТАВ и Р123 соответственно. Полученные осадки центрифугировали, промывали водой до нейтральной реакции и сушили на воздухе при комнатной температуре. Так как в ряде случаев Pluronic123 и цетилтриметиламмоний бромид выступали также в качестве источника углерода, для получения материалов с разным его содержанием варьировали степень отмывки оксида титана от ПАВ. используя для этих целей этиловый спирт. Кроме того, некоторые из полученных образцов прокаливали при 550°С на воздухе в течение 5 ч для удаления органического компонента.

Для синтеза композитов Li₄Ti₅O₁₂/C оксид титана смешивали в стехиометрическом соотношении со следующими солями лития: карбонатом (99% Fluka), ацетатом (LiAc, ≥97% Aldrich), лактатом (LiLact, 95% Aldrich), ацетилацетонатом лития (Liacac, 97% Aldrich). Для получения Li₄Ti₅O₁₂/С также использовали стехиометрическую смесь оксиацетилацетоната титана (TiO(acac)₂, 90% Aldrich) и карбоната лития. Каждую смесь перетирали в агатовой ступке и отжигали в токе аргона при температуре 800°C в течение 5 ч. Далее по тексту в обозначении материалов приведены используемое ПАВ (способ отмывки, температура прокаливания оксида титана) и источник лития, например, LTO/CTAB(H₂O, 550°C)-LiLact.

В качестве образцов сравнения использовали титанат лития, как синтезированный твердофазным методом из оксида титана и карбоната лития с последующим отжигом на воздухе, так и полученный золь—гель-методом по методике [17].

Рентгенофазовый анализ образцов проводили с помощью дифрактометра Rigaku D/MAX 2200 (излучение CuK_{α}). Для обработки рентгенограмм использовали пакет программ Rigaku Application Data Processing. Размер частиц оценивали на основании уширения линий рентгенограмм (области когерентного рассеяния (**ОКР**)) по формуле Дебая—Шеррера. В качестве стандарта использовали LaB₆.

Анализ микроструктуры полученных образцов осуществляли с использованием сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss NVision 40.

Содержание воды и углерода в полученных оксиде титана и композитах соответственно определяли методом термогравиметрического анализа на термовесах Netzsch TG 209, сопряженных с масс-спектрометром Aeolos QMS 403С для анализа состава газовой фазы, в платиновых тиглях на воздухе в интервале температур 25-800°C со скоростью нагрева 10°C/мин, масса навески 20-30 мг.

Строение получаемого углеродного покрытия исследовали с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния (**KP**) на приборе DXRxi Raman Imaging Microscope (Thermo Fisher Scientific) с возбуждением линией лазера 532 нм, мощность излучения 0.2–0.6 мВт.

Для приготовления электродной пасты смешивали 88% полученного композита $Li_4Ti_5O_{12}/C$ в качестве активного материала, 10% сажи (Timcal) и 2% поливинилиден фторида (Aldrich), предварительно растворенного в N-метилпирролидиноне (Aldrich). Полученную электродную массу слоем 10–15 мг/см² наносили на сетку из нержавеющей стали, используемую в качестве токоотвода, затем прессовали под давлением 0.1 ГПа и сушили при 120°C в вакууме в течение 8 ч.

Исследование электрохимических характеристик проводили в трехэлектродных герметичных электрохимических ячейках с литиевым вспомогательным электродом и литиевым электродом сравнения, используя в качестве сепаратора нетканый полипропилен (НПО "Уфим"). Электрохимические ячейки собирали в перчаточном боксе в атмосфере сухого аргона. В качестве электролита использовали 1M LiPF₆ в смеси этиленкарбоната, диэтилкарбоната и диметилкарбоната (1:1:1) (Aldrich). Электрохимическое циклирование ячеек проводили в интервале потенциалов от 1 до 3 В с помощью зарядно-разрядного стенда ЗРУ 50 мА-10 В (ООО "НТЦ Бустер"). Тестирование проводили в гальваностатическом режиме при плотностях тока 20-3200 мА/г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным рентгенофазового анализа, для всех синтезированных материалов Li₄Ti₅O₁₂/C полученные углеродные покрытия рентгеноаморфны. При этом на рентгенограммах почти всех материалов присутствуют только рефлексы титаната лития Li₄Ti₅O₁₂ (PDF-2, карточка № 72-0426). Исключение составляют образцы, полученные с использованием оксиацетилацетоната титана и ацетилацетоната лития, LTO/CTAB(EtOH)-LiAc и LTO/CTAB(*Et*OH)-Li₂CO₃, для которых наблюдается образование значительного количества примесной фазы оксида титана (рутила). Наиболее вероятно, что высокая толщина углеродного покрытия, образующегося вокруг частиц оксида титана при разложении TiO(acac)₂, препятствует эффективной диффузии лития для формирования однофазного титаната лития и остается часть непрореагировавшего TiO₂. Аналогичный эффект наблюдается и в случае Liacac. Отмывка оксида титана от СТАВ с помощью этилового спирта может приводить к его дегидратации, интенсификации процессов оляции и оксоляции и, соответственно, уменьшению реакционной способности. Действительно, содержание воды в полученном таким образом оксиде титана оказалось наименьшим из всех полученных образцов, а по составу полученные образцы были близки к TiO₂. Уточненные значения параметра кубической решетки титаната лития для полученных композиционных материалов $Li_4Ti_5O_{12}/C$ составляют 8.3590-8.3601 Å.

Полуширина линий рентгенограммы титаната лития, полученного твердофазным методом путем отжига при 800°С на воздухе (образец сравнения), оказалась сопоставимой с таковой для стандарта. Таким образом, исходя из условий применимости формулы Дебая-Шеррера, можно заключить, что размер частиц Li₄Ti₅O₁₂ в этом случае превышает 1 мкм. Использование ПАВ и/или органических соединений лития или титана при синтезе титаната лития приводит к уменьшению OKP Li₄Ti₅O₁₂ в среднем до 70-90 нм. При этом в случае использования ацетилацетоната лития и оксиацетилацетоната титана размер ОКР уменьшается до 35 и 20 нм соответственно, что обусловлено образованием объемного углеродного покрытия, препятствующего дальнейшему росту частиц. Полученные результаты согласуются с данными термогравиметрического анализа, согласно которым эти образцы характеризуются наибольшим содержанием углерода (табл. 1).

По данным сканирующей электронной микроскопии полученные образцы Li₄Ti₅O₁₂/С представляют собой поликристаллическую массу с размером частиц до 300-400 нм (рис. 1). Несовпадение наблюдаемых размеров частиц с рассчитанными на основании уширения линий рентгенограмм в первую очередь обусловлено тем, что на микрофотографиях представлены не отдельные частицы, а их сростки. При этом образцы, полученные с использованием оксида титана, осажденного в присутствии СТАВ, оказались более спеченными (рис. 1а). На микрофотографиях образцов, при синтезе которых в качестве исходного реагента использовался ацетилацетонат лития или оксиацетилацетонат титана, представлены как одиночные довольно крупные ограненные частицы, так и сростки более мелких, причем количество последних преобладает (рис. 1г).

Спектры КР композитов LTO/С в области 900–2000 см⁻¹ дают информацию о состоянии углеродного покрытия. Их можно разложить на 4 компоненты (рис. 2). Интенсивные линии с максимумами при ~1600 и ~1350 см⁻¹ относятся соответственно к *G*- и *D*-полосам графита (sp^2 -гибридизация углерода) [27–30]. Наряду с ними можно выделить еще 2 широких полосы в областях ~1250 и 1520 см⁻¹ (рис. 2), соответствующих углеродным фрагментам, различающимся по строению. Так,

СТЕНИНА и др.

| Источник Ті | Источн ик Li | w, % | $I(sp^2)/I(sp^3)$ | <i>Q</i> , мА ч/г | | | |
|--|---------------------------------|------|-------------------|-------------------|----------|-----------|-----------|
| | | | | 20 мА/г | 800 мА/г | 1600 мА/г | 3200 мА/г |
| TiO ₂ /CTAB(<i>Et</i> OH, 25°C) | Li ₂ CO ₃ | 0.4 | 0.31 | 82 | 31 | 22 | 12 |
| | LiAc | 0.8 | 0.36 | 87 | 36 | 30 | 21 |
| | LiLact | 1.0 | 0.97 | 97 | 41 | 32 | 22 |
| $TiO_2/CTAB(H_2O, 25^{\circ}C)$ | Li ₂ CO ₃ | 0.8 | 1.04 | 130 | 49 | 33 | 32 |
| | LiAc | 1.3 | 1.10 | 89 | 38 | 31 | 26 |
| TiO ₂ /P123 | Li ₂ CO ₃ | 0.9 | 1.13 | 137 | 84 | 67 | 44 |
| | LiAc | 1.2 | 1.20 | 142 | 85 | 58 | 41 |
| | LiLact | 2.8 | 1.23 | 144 | 80 | 53 | 44 |
| | Liacac | 6.8 | 0.89 | 125 | 87 | 67 | 50 |
| TiO(acac) ₂ | Li ₂ CO ₃ | 19.0 | 0.99 | 112 | 44 | 26 | 9 |
| TiO ₂ /CTAB(H ₂ O, 550°C) | LiAc | 1.0 | 1.25 | 105 | 60 | 49 | 28 |
| | LiLact | 1.4 | 1.12 | 118 | 52 | 40 | 36 |
| | Liacac | 7.7 | 0.97 | 107 | 42 | 33 | 25 |
| Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ | | | | 140 | 47 | 35 | 27 |
| (золь-гель-метод, отжиг на воздухе при 800°С) | | | | | | | |
| $Li_4Ti_5O_{12}$ (твердофазный метод, отжиг на воздухе при 800°С) | | | | 90 | 50 | 30 | 15 |

Таблица 1. Содержание углерода (*w*), значения $I(sp^2)/I(sp^3)$ и удельной разрядной емкости Q при разных плотностях тока для образцов Li₄Ti₅O₁₂/C

полосу при 1520 см⁻¹ относят к колебаниям углерода в состоянии sp^3 -гибридизации [29]. По отношению сумм площадей пиков углерода в sp^2 - и sp^3 -гибридизации ($I(sp^2)$ и $I(sp^3)$ соответственно) можно судить о степени графитизации и доле проводящего углерода.

В целом, спектры КР композитов LTO/C, для синтеза которых использовался оксид титана, полученный в присутствии Pluronic123, мало отличаются между собой (рис. 2). По всей видимости, это обусловлено тем, что источником получаемого углеродного покрытия является преимущественно Р123, а не органические соли лития. Наибольшие различия наблюдаются в КР-спектрах для образцов, полученных с использованием оксида титана, осажденного в присутствии СТАВ и в дальнейшем отмытого водой или спиртом (рис. 2). В последнем случае степень отмывания оксида титана от цетилтриметиламмоний бромида максимальна, что согласуется с наименьшим содержанием углерода в образцах, полученных с использованием TiO₂/CTAB(*Et*OH, 25°C). В результате, если при отмывке диоксида титана водой основным источником углерода является СТАВ, то при использовании спирта – анионы литиевых солей. Причем в последнем случае материалы

LTO/C характеризуются наименьшим отношением $I(sp^2)/I(sp^3)$. В остальных композитах степень графитизации больше 1 за исключением образцов, полученных с использованием Liacac и TiO(acac)₂ (табл. 1). По всей видимости, высокое содержание кислорода в этих реагентах не позволяет получить углеродное покрытие с высокой долей проводящего углерода (*sp*²-гибридизация углерода).

На зарядно-разрядных кривых полученных композитов Li₄Ti₅O₁₂/С присутствует плато, соответствующее переходу $Ti^{4+} \leftrightarrow Ti^{3+}$, при потенциале ~1.5 В (рис. 3). При малой скорости заряда/разряда (20 мА/г, ~С/8) значения разрядных емкостей LTO/C варьируются от 82 до 145 мА ч/г (табл. 1). При этом наибольшими величинами разрядной емкости характеризуются материалы, полученные с использованием Pluronic123. В частности, емкость Li₄Ti₅O₁₂/C, полученного из лактата лития и ТіО₂/Р123, составляет 144 мА ч/г, что значительно превышает электрохимическую емкость образца сравнения – титаната лития, полученного твердофазным методом путем отжига оксида титана и карбоната лития на воздухе (100 мАч/г) и даже несколько выше емкости титаната лития, получен-



Рис. 1. СЭМ-изображения образцов LTO/CTAB(*Et*OH)-LiLact (a), LTO/P123-LiLact (б), LTO/P123-Li₂CO₃ (в), LTO/P123-Li*acac* (г).

ного с помощью золь—гель-метода (140 мА ч/г). Более высокие значения емкости в случае использования ПАВ связаны с наличием углеродного покрытия и большей электропроводностью исследуемых материалов.

Данные по циклированию некоторых образцов Li₄Ti₅O₁₂/С токами различной плотности представлены на рис. 4, а также в табл. 1. В случае материалов, для синтеза которых использовался оксид титана, полученный в присутствии Pluronic123, уменьшение емкости титаната лития при увеличении плотности тока связано с кинетическими факторами. Деградация материала при этом мала (не более 1-1.5%), и после проведения циклирования большими токами значение емкости на малых токах восстанавливается практически до исходной величины. В то же время для образца сравнения эта величина составляет около 7%. Композиты, при синтезе которых использовался TiO₂/CTAB, характеризуются еще большими значениями деградации, достигающими 15-19%.

Данные электрохимического тестирования хорошо коррелируют с отношением $I(sp^2)/I(sp^3)$ (табл. 1). Так, наименьшая доля фазы графита в углеродном покрытии наблюдается в случае материалов, для получения которых использовался TiO_2 , осажденный в присутствии цетилтриметиламмоний бромида и отмытый спиртом. Кроме того, эти композиты характеризуются минимальным

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 55 № 8 2019

содержанием углерода, вследствие чего они обладают наихудшими электрохимическими характеристиками. В целом, среди изученных композитов наибольшие разрядные емкости характерны для



Рис. 2. КР-спектры в области $1000-1800 \text{ см}^{-1}$ для LTO/P123-LiAc (1), LTO/P123-Li₂CO₃ (2), LTO/P123-LiLact (3), LTO/P123-LiAcac (4), LTO/CTAB(EtOH)-LiAc (5), LTO/CTAB(H₂O)-LiAc (6), LTO/CTAB(H₂O)-Li₂CO₃ (7); на примере образца LTO/P123-LiAc представлено разложение КР-спектра на компоненты.



Рис. 3. Зарядно-разрядные кривые для композитов LTO/P123-LiLact (а) и LTO/CTAB(H₂O, 550°C)-LiLact (б) при различных плотностях тока: 20 (1-й цикл) (*1*), 20 (2-й цикл) (*2*), 100 (*3*), 200 (*4*), 400 (*5*), 800 (*6*), 1600 (*7*), 3200 (*8*) мА/г.

материалов, при получении которых использовался оксид ТіО₂/Р123. Так, разрядная емкость LTO/P123-LiLact составляет 119 и 82 мА ч/г при плотностях тока 200 и 800 мА/г. Наблюдаемый результат можно объяснить достаточно близким к оптимальному содержанием углерода (2.8%) в сочетании с наибольшей среди полученных материалов долей углерода в *sp*²-гибридизации $(I(sp^2)/I(sp^3) = 1.25)$ и, соответственно, хорошей электропроводностью. Использование ацетилацетоната лития или оксиацетилацетоната титана приводит к повышенному содержанию углерода, что хоть и влечет за собой уменьшение размера частиц, но значительно повышает степень деградации в ходе циклирования за счет формирования на их поверхности низкопроводящего покрытия (SEI). При использовании в качестве источника углеродного покрытия органических солей лития наиболее высокие значения емкости получены для композита на основе LiLact.



Рис. 4. Изменение разрядных емкостей в ходе циклирования для $Li_4Ti_5O_{12}$, синтезированного с помощью золь–гель- (I), твердофазного (2) метода, и композитов LTO/C, полученных с использованием оксида титана, осажденного в присутствии P123 (a): LTO/P123-LiLact (3), LTO/P123-LiAc (4), LTO/P123-Li_2CO₃ (5), LTO/P123-Liacac (6), и CTAB (6): LTO/CTAB(EtOH)-LiLact (7), LTO/CTAB(H_2O)-LiAc (8), LTO/CTAB(H_2O)-LiAC (H_2O)-Li

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено систематическое исследование влияния углеродного покрытия, источником которого служили различные литий- или титансодержащие реагенты, в частности, лактат, ацетат, ацетилацетонат лития или оксиацетилацетонат титана, а также ПАВ (Pluronic123 и цетилтриметиламмоний бромид), на электрохимические характеристик полученных композитов Li₄Ti₅O₁₂/C.

Наилучшие электрохимические характеристики получены для материалов, при синтезе которых использовался P123, что определяется достаточно высокой электропроводностью полученного углеродного покрытия и близким к оптимальному содержанием углерода. Использование ацетилацетонатов лития или титана, а также цетилтриметиламмоний бромида в качестве источника углерода приводит к получению углеродного покрытия низкого качества, с меньшей долей углерода в *sp*²-гибридизации, а также значительной деградации полученных материалов при высоких скоростях циклирования.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-29-05241) с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Yi T.-F., Yang S.-Y., Xie Y. Recent Advances of Li₄Ti₅O₁₂ as Promising Next Generation Anode Material for High Power Lithium-Ion Batteries // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. P. 5750–5777.

https://doi.org/10.1039/C4TA06882C

- Yang Y., Qiao B., Yang X., Fang L., Pan C., Song W., Hou H., Ji X. Lithium Titanate Tailored by Cathodically Induced Graphene for an Ultrafast Lithium Ion Battery // Adv. Funct. Mater. 2014. V. 24. P. 4349–4356. https://doi.org/10.1002/adfm.201304263
- Yaroslavtsev A.B., Stenina I.A., Kulova T.L., Skundin A.M., Desyatov A.V. Nanomaterials for Electrical Energy Storage // Comprehensive Nanoscience and Nanotechnology / Eds Andrews D. et al. V. 5. Application of Nanoscience / Ed. Bradshaw D.S. Amsterdam, Boston, Heidelberg, London, New York, Oxford, Paris, San Diego, San Francisco, Singapore, Sydney, Tokio: Elsevier. Academic Press, 2019. P. 165–206.
- Wilkening M., Amade R., Iwaniak W., Heitjans P. Ultraslow Li Diffusion in Spinel-type Structured Li₄Ti₅O₁₂ – a Comparison of Results from Solid State NMR and Impedance Spectroscopy // Phys. Chem. Chem. Phys. 2007. V. 9. P. 1239–1246.

https://doi.org/10.1039/B616269J

- Kashkooli A.G., Lui G., Farhad S., Lee D.U., Feng K., Yu A., Chen Z. Nano-Particle Size Effect on the Performance of Li₄Ti₅O₁₂ Spinel // Electrochim. Acta. 2016. V. 196. P. 33–40.
 - https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.02.153
- Liu P., Zhu K., Bian K., Xu Y., Zhang F., Zhang W., Zhang J., Huang W. 3D Hierarchical Porous Sponge-Like V₂O₅ Micro/nano-Structures for High-Performance Li-Ion Batteries // J. Alloys Compd. 2018. V. 765. P. 901–906.
 - https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.06.314
- Zhai J., Lei Z., Rooney D., Wang H., Sun K. Self-templated Fabrication of Micro/Nano Structured Iron Fluoride for High Performance Lithium-Ion Batteries // J. Power Sources. 2018. V. 396. P. 371–378. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.06.048

- Park J.S., Baek S.-H., Jeong Y.-I., Noh B.-Y., Kim J.H. Effects of a Dopant on the Electrochemical Properties of Li₄Ti₅O₁₂ as a Lithium-Ion Battery Anode Material // J. Power Sources. 2013. V. 244. P. 527–531. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.02.048
- Fang M., Yao X., Li W., Li Y., Shui M., Shu J. The Investigation of Lithium Doping Perovskite Oxide LiMnO₃ as Possible LIB Anode Material // Ceram. Int. 2018. V. 44. P. 8223–8231. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.02.002
- Zhou T.P., Feng X.Y., Guo X., Wu W.W., Cheng S., Xiang H.F. Solid-state Synthesis and Electrochemical Performance of Ce-Doped Li₄Ti₅O₁₂ Anode Materials for Lithium-ion Batteries // Electrochim. Acta 2015. V. 174. № 20. P. 369–375. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.06.021
- Novikova S., Yaroslavtsev S., Rusakov V., Kulova T., Skundin A., Yaroslavtsev A. LiFe_{1-x}M^{II}_xPO₄/C (M^{II} = = Co, Ni, Mg) as Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries // Electrochim. Acta 2014. V. 122. P. 180–186. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.08.118
- Kulova T.L., Kreshchenova Y.M., Kuz'mina A.A., Skundin A.M., Stenina I.A., Yaroslavtsev A.B. New High-Capacity Anode Materials Based on Gallium-Doped Lithium Titanate // Mendeleev Commun. 2016. V. 26. № 4. P. 238–239.
 - https://doi.org/10.1016/j.mencom.2016.05.005
- Ren Y, Lu P, Huang X, Zhou S., Chen Y, Liu B., Chu F, Ding J. In-situ Synthesis of Nano-Li₄Ti₅O₁₂/C Composite as an Anode Material for Li-Ion Batteries // Solid State Ionics. 2015. V. 274. P. 83–87. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2015.02.016
- Xu X., Ai Q., Pan L., Ma X., Zhai W., An Y., Hou G., Chen J., Zhang L., Si P., Lou J., Feng J., Ci L. Li₇P₃S₁₁ Solid Electrolyte Coating Silicon for High-Performance Lithium-Ion Batteries // Electrochim. Acta. 2018. V. 276. P. 325–332. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.04.208
- Zuo D., Tian G., Li X., Chen D., Shu K. Recent Progress in Surface Coating of Cathode Materials for Lithium Ion Secondary Batteries // J. Alloys Compd. 2017. V. 706. P. 24–40. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.02.230
- Zhang C., Zhang Y., Wang J., Wang D., Xia Y. Li₄Ti₅O₁₂ Prepared by a Modified Citric Acid Sol–Gel Method for Lithium-Ion Battery // J. Power Sources. 2013. V. 236. P. 118–125. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.01.135
- Stenina I.A., Kulova T.L., Skundin A.M., Yaroslavtsev A.B. High Grain Boundary Density Li₄Ti₅O₁₂/Anatase-TiO₂ Nanocomposites as Anode Material for Li-Ion Batteries // Mater. Res. Bull. 2016. V. 75. P. 178–184. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.11.050
- Yi T.-F., Yang S.-Y., Zhu Y.-R., Ye M.-F., Xie Y., Zhu R.-S. Enhanced Rate Performance of Li₄Ti₅O₁₂ Anode Material by Ethanol-Assisted Hydrothermal Synthesis for Lithium-Ion Battery // Ceram. Int. 2014. V. 40. № 7. P. 9853– 9858.

https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.02.077

 Feng X., Zou H., Xiang H., Guo X., Zhou T., Wu Y., Xu W., Yan P., Wang C., Zhang J.-G., Yu Y. Ultrathin Li₄Ti₅O₁₂ Nanosheets as Anode Materials for Lithium and Sodi-

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 55 № 8 2019

um Storage // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. V. 8. № 26. P. 16718–16726.

https://doi.org/10.1021/acsami.6b04752

- 20. Zukalová M., Fabián M., Klusáčková M., Klementová M., Lásková B.P., Danková Z., Senna M., Kavan L. Li Insertion into Li₄Ti₅O₁₂ Spinel Prepared by Low Temperature Solid State Route: Charge Capability vs Surface Area // Electrochim. Acta. 2018. V. 265. P. 480-487. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.01.171
- 21. Han S.-W., Ryu J.H., Jeong J., Yoon D.-H. Solid-State Synthesis of Li₄Ti₅O₁₂ for High Power Lithium Ion Battery Applications // J. Alloys Compd. 2013. V. 570. P. 144-149. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.03.203
- 22. Zhang Y., Hu X., Xu Y., Chen C. Preparation and Electrochemical Properties of Li₄Ti₅O₁₂/C Anode Material by Facile Solid-state Reaction // Solid State Ionics. 2015. V. 276. P. 18-25. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2015.03.033
- 23. Shen L., Li H., Uchaker E., Zhang X., Cao G. General Strategy for Designing Core-Shell Nanostructured Materials for High-Power Lithium Ion Batteries // Nano Lett. 2012. V. 12. P. 5673-5678.
- 24. Li X., Hu H., Huang S., Yu G., Gao L., Liu H., Yu Y. Nano-Sized Li4Ti5O12 Anode Material with Excellent Performance Prepared by Solid State Reaction: the Effect of Precursor Size and Morphology // Electrochim. Acta. 2013. V. 112. P. 356-363. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.08.162

- 25. Zhong J.B., Li J.Z., Feng F., Huang S.G., Zeng J. CTAB-Assisted Fabrication of TiO2 with Improved Photocatalytic Performance // Mater. Lett. 2013. V. 100. P. 195-197. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.03.030
- 26. Tsai S.-H., Yang Y.-C. Synthesis of the Mesoporous TiO₂ Array for Hydroxyapatite Precipitation // Surf. Coat. Technol. 2013. V. 231. P. 578-582. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.11.017
- 27. Zheng Z., Wang Y., Zhang A., Zhang T., Cheng F., Tao Z., Chen J. Porous Li₂FeSiO₄/C Nanocomposite as the Cathode Material of Lithium-Ion Batteries // J. Power Sources. 2012. V. 198. P. 229-235. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.09.066
- 28. Stenina I.A., Kulova T.L., Skundin A.M., Yaroslavtsev A.B. Effects of Carbon Coating from Sucrose and PVDF on Electrochemical Performance of Li4Ti5O12/C Composites in Different Potential Ranges // J. Solid State Electrochem. 2018. V. 22. P. 2631-2639. https://doi.org/10.1007/s10008-018-3978-z
- 29. Doeff M.M., Hu Y.Q., McLarnon F., Kostecki R. Effect of Surface Carbon Structure on the Electrochemical Performance of LiFePO₄ // Electrochem. Solid-State Lett. 2003. V. 6. P. A207-A209. https://doi.org/10.1149/1.1601372
- 30. Vidano R.P., Fishbach D.B., Willis L.J., Loehr T.M. Observation of Raman Band Shifting with Excitation Wavelength for Carbons and Graphites // Solid State Commun. 1981. V. 39. № 2. P. 341–344 https://doi.org/10.1016/0038-1098(81)90686-4