

УДК 541.64;546.3-31

## ОДНОМЕРНЫЕ СЛОИСТЫЕ СТРУКТУРЫ В КАЧЕСТВЕ ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ЛИТИЙ-ТИТАНОВОЙ ШПИНЕЛИ

© 2022 г. Т. М. Зима<sup>1, 2, \*</sup>, Е. В. Симоненко<sup>2</sup>, А. В. Козлова<sup>1, 2</sup>, Н. Ф. Уваров<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО Российской академии наук,  
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128 Россия

<sup>2</sup>Новосибирский государственный технический университет, пр. К. Маркса, 20, Новосибирск, 630073 Россия

\*e-mail: zima@solid.nsc.ru

Поступила в редакцию 06.12.2021 г.

После доработки 12.01.2022 г.

Принята к публикации 13.01.2022 г.

Методом гидротермальной обработки одномерных слоистых структур  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  в водном растворе  $\text{LiOH}$  с последующим прокаливанием продуктов реакции при  $t \geq 550^\circ\text{C}$  получен наноструктурированный композитный материал  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ . Показано, что при гидротермальных условиях в результате процессов ионного обмена  $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Li}^+$  и химического взаимодействия компонентов образуется метастабильная кубическая фаза  $\alpha\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ . Прокаливание продуктов гидротермального синтеза приводит к фазовой трансформации  $\alpha\text{-Li}_2\text{TiO}_3 \rightarrow \beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  и образованию  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . Первичные нанокристаллы  $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  и  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  в прокаленном при  $750^\circ\text{C}$  порошке разориентированы и имеют разные направления преимущественного роста. Синергетический эффект нанокристаллов, объединенных в виде фрагментов одномерных структур и образующих хаотичные, не плотно упакованные скопления, приводит к образованию наноструктурированного композита  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  с повышенной по отношению к чистой шпинели  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  зернограничной проводимостью.

**Ключевые слова:** наноструктурированный композит,  $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ ,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , ионный обмен, рост кристаллов, проводимость

**DOI:** 10.31857/S0002337X22030149

### ВВЕДЕНИЕ

Интерес к синтезу и исследованию литий-титановой шпинели ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) обусловлен возможностью создания на ее основе нового поколения перезаряжаемых литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) с улучшенными электрохимическими характеристиками [1, 2]. Литий-титановая шпинель обладает рядом преимуществ: высокой теоретической емкостью (175 мА ч/г), превосходной структурной стабильностью в ходе циклизации, способностью сохранять высокий рабочий потенциал в процессе интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития. Наличие этих свойств позволяет использовать  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  в качестве одного из наиболее перспективных и безопасных анодных материалов. Однако  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  имеет низкие значения электронной и литий-ионной проводимости, что существенно ограничивает коммерциализацию материала.

Среди традиционных подходов, направленных на улучшение электронной и литий-ионной проводимости, выделяют легирование  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  ка-

тионами различных металлов [3, 4], модификацию поверхности углеродом [5, 6], контроль размера частиц [7]. С целью увеличения контактной поверхности между активным материалом и электролитом исследуются композиты  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{M}$  ( $\text{M} = \text{Ag}, \text{Au}$  и др.) [8, 9]. Показано [10, 11], что улучшенные электрохимические свойства проявляют двухфазные композитные материалы  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{TiO}_2$ .

Из анализа литературных данных следует, что электрохимические свойства  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  предопределены методологией получения материала и зависят от ряда факторов: химической природы исходных компонентов, температуры проведения процесса, мольного соотношения  $\text{Li} : \text{Ti}$  и др. При этом особое внимание уделяется получению  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  в виде высоко окристаллизованных наноразмерных частиц, характеризующихся большим соотношением поверхности к объему, высокой удельной поверхностью и активностью. Эти свойства позволяют уменьшить длину пути

прохождения ионов лития и электронов, а также увеличить контактную поверхность между активным материалом и электролитом, что способствует улучшению электрохимических свойств материала с точки зрения удельной мощности и скорости.

Для получения частиц в узком нанометровом диапазоне и снижения температуры образования  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  синтез материала проводят золь–гель-методом из органических реагентов [12, 13]. Однако в этом случае даже высокая температура прокаливания, способствующая улучшению фазовой чистоты и электрохимических характеристик продукта, не всегда позволяет добиться стабильного стехиометрического состава  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . Высокотемпературный синтез  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  [14] приводит к образованию микрочастиц с широким распределением по размерам, неконтролируемой морфологией и неравномерным фазовым составом из-за испарения лития в результате высокотемпературной реакции.

По данным авторов [15–17], новый подход к синтезу микро/nanostructuredированных частиц  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  с улучшенными электрохимическими характеристиками могут обеспечить гидро(сольво)термальные методы, позволяющие получать структурированные наноразмерные частицы с контролируемой морфологией. Так, авторы [16] сообщают о гидротермальном синтезе иерархических полых микросфер  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , состоящих из зигзагообразных нанолистов, с использованием в качестве исходных реагентов  $\text{TiO}_2$  (анатаза) и водного раствора  $\text{LiOH}$ . По данным [17], частицы подобной морфологии могут быть получены в результате гидротермальной обработки изопропоксида титана(IV) в водном растворе  $\text{LiOH}$ . Однако высокая стоимость металлогорганических соединений, используемых в качестве источников титана, составляющего около 52.2 мас. %  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , а также загрязнение окружающей среды органическими растворителями препятствуют масштабному производству материала таким способом.

Целью настоящей работы было изучение возможности получения nanostructuredированной шпинели  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  путем ионного обмена  $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Li}^+$  и химического взаимодействия одномерных слоистых структур  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  с водным раствором  $\text{LiOH}$  при гидротермальной обработке компонентов, а также исследование фазового состава, морфологии, микроструктуры и проводимости образующихся продуктов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При получении nanostructuredированных материалов были использованы диоксид титана ( $\text{TiO}_2$ , анатаз), полученный из золя гидратированного диоксида титана, предварительно синтезированного электрохимическим золь–гель–способом, гидроксид натрия ( $\text{NaOH}$ , ГОСТ 4328-77) и моногидрат лития ( $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , марка ЛГО-3, ГОСТ 8595-83).

Для образования одномерных слоистых структур  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  в типичной процедуре 0.5 г порошка  $\text{TiO}_2$  смешивали с 25 мл 10 М водного раствора  $\text{NaOH}$  до получения слегка опалесцирующей суспензии. Суспензию переносили в стальной автоклав с тефлоновой ячейкой, нагревая его до 180°C и выдерживая при этой температуре в течение 24 ч. После завершения гидротермальной реакции автоклав охлаждали до комнатной температуры, осадки отделяли центрифугированием, промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе при 80°C в течение 10–12 ч. Далее полученный порошок  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  смешивали с водным раствором  $\text{LiOH}$  при мольном соотношении  $\text{Li} : \text{Ti} = 4 : 5$  и также подвергали гидротермальной обработке при 180°C в течение 24 ч. После охлаждения автоклава до комнатной температуры осадок отделяли центрифугированием, промывали дистиллированной водой, сушили на воздухе при 80°C в течение 10–12 ч и прокаливали при 300, 550 и 750°C в течение 4 ч.

Фазовый состав образующихся продуктов изучали с помощью метода рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия) с монохроматическим излучением  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda = 0.15406$  нм). Уточнение параметров кристаллической решетки проводили методом Риттельда. Морфологию и микроструктуру образцов исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) с помощью микроскопов Hitachi TM1000 и JEM-2200FS. Элементный энергодисперсионный (ЭДС) анализ проводили, используя приставку Swift-TM микроскопа Hitachi TM1000. Проводимость образцов измеряли на таблетках, прессованных под давлением 400 МПа, с электродами из серебряной пасты. Электрические измерения проводили, используя двухэлектродную конфигурацию HP-4284A Precision LCR, при частотах переменного тока 20 Гц–1 МГц в диапазоне температур 250–400°C. Значения проводимости ( $\sigma$ ) определяли методом импедансной спектроскопии и рассчитывали из объемного сопротивления  $R_b$ , используя соотношение:  $\sigma = R_b^{-1} (d/S)$ , где  $d$  –

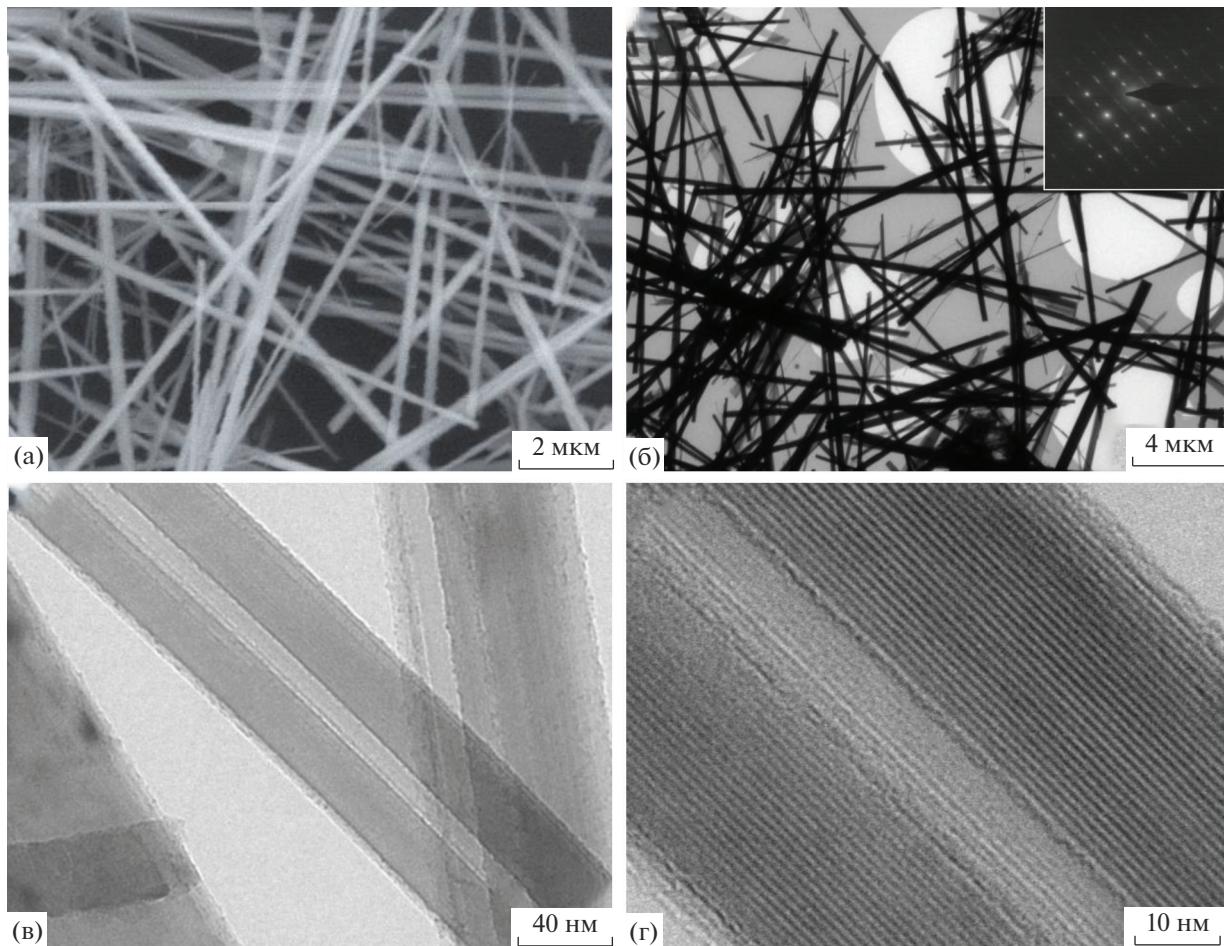


Рис. 1. Типичные СЭМ- и ПЭМ-изображения  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ .

толщина таблетки и  $S$  – площадь поверхности электрода.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны типичные СЭМ- и ПЭМ-изображения образцов, полученных гидротермальным методом и используемых в качестве исходного материала при изучении процессов ионного обмена  $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Li}^+$  и химического взаимодействия с водным раствором LiOH. По данным электронной микроскопии, такие продукты образуются в виде одномерных протяженных волокон с длиной в несколько десятков микрометров и шириной, не превышающей 200–250 нм. Волокна имеют слоистую микроструктуру. Межслоевое расстояние составляет около 1.2 нм. По данным РФА, фазовый состав волокон соответствует полититанату натрия  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  (JCPDS, № 31-1329), после полного удаления ионов натрия из межслоевого пространства – полититановой кислоте  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

(JCPDS, № 36-654) с близкими к  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  параметрами кристаллической решетки. Основные характеристики  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  и  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  приведены в табл. 1.

На рис. 2 показаны дифрактограммы порошков, полученных при гидротермальной обработке  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  в водном растворе LiOH. Фазовый состав высущенных при 80°C образцов зависит от времени гидротермальной обработки исходных компонентов (рис. 2а). Полный ионный обмен  $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Li}^+$  и химическое взаимодействие компонентов происходят после проведения гидротермальной реакции в течение 24 ч. Положение рефлексов на дифрактограмме этого образца соответствует чистой фазе метастабильного кубического титаната лития  $\alpha\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  (JCPDS, № 3-1024). С увеличением температуры прокаливания до 350°C интенсивность рефлексов фазы  $\alpha\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  (рис. 2б) немного снижается при небольшом увеличении их полуширины. После прокаливания образца при 550°C ре-

**Таблица 1.** Основные характеристики  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  и  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 

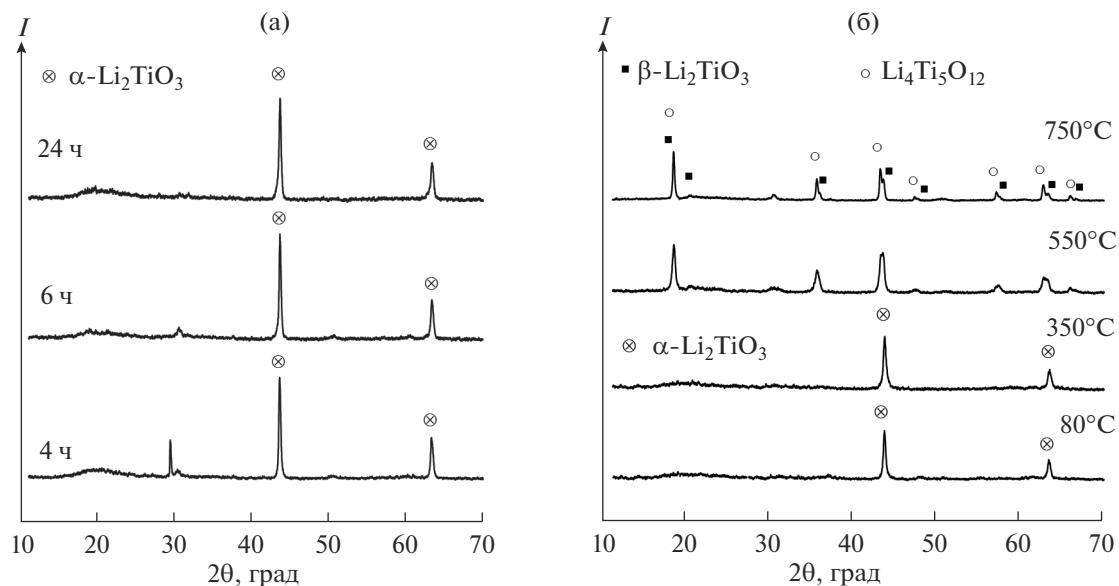
Фаза	Параметры решетки, нм			$\beta$ , град	2 $\theta$ , град			Симметрия
	$a$	$b$	$c$					
$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	0.91	0.38	0.86	101.6	10.6	15.9	25.7	Моноклинная
$\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	0.81	0.38	0.92	101.5	11.3	16.3	29.8	Моноклинная

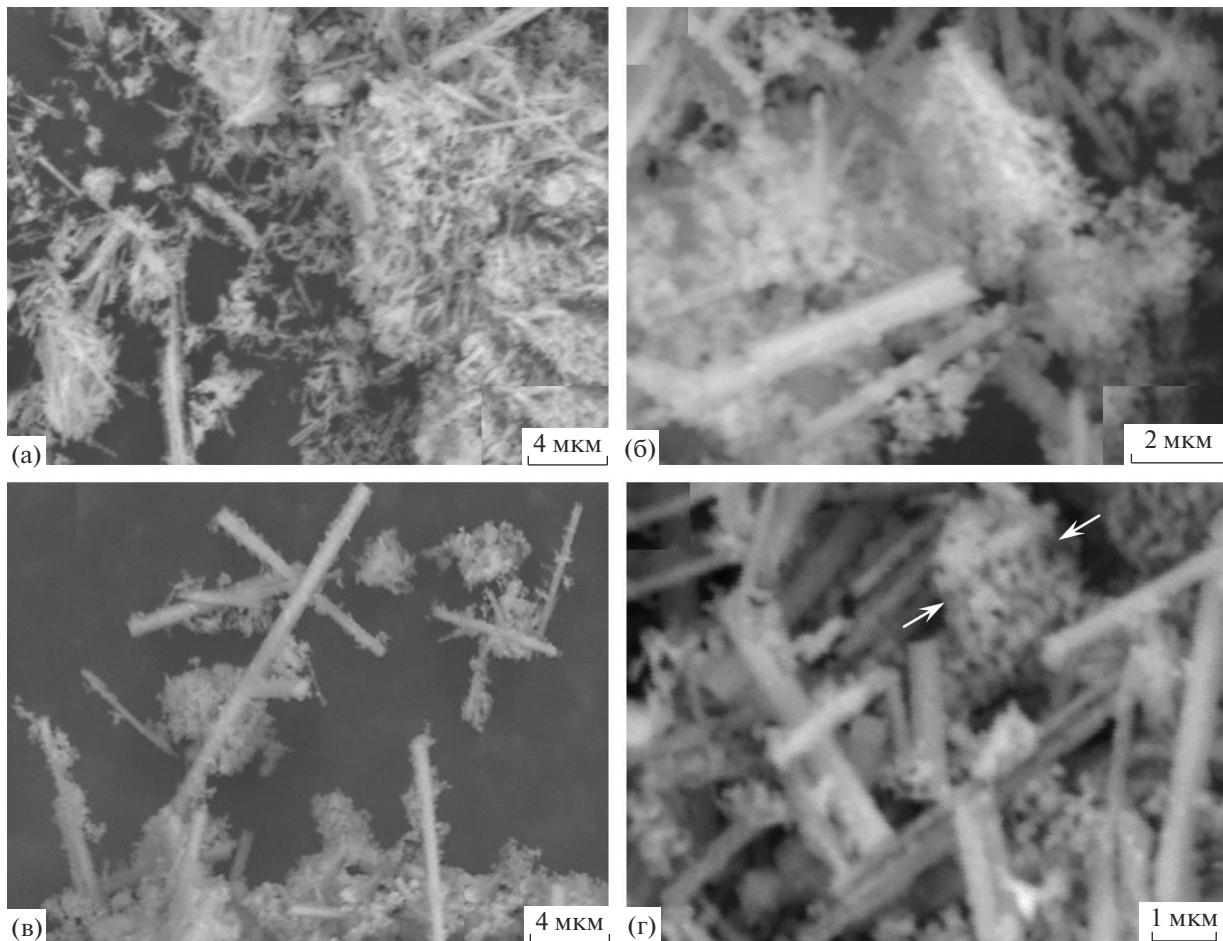
**Таблица 2.** Параметры решетки и размер кристаллитов фаз в прокаленном при 550°C образце

Фаза	Параметры решетки, Å			$D$ , нм
	$a$	$b$	$c$	
$\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$	$5.0689 \pm 0.006$	$9.0055 \pm 0.008$	$9.5926 \pm 0.008$	$20.6 \pm 1.6$
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	$8.3408 \pm 0.002$	—	—	$16.9 \pm 0.8$

флексы соответствуют смеси двух фаз: моноклинного титаната лития  $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  (JCPDS, № 33-0831) и литий-титановой шпинели  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (JCPDS, № 49-0207). Точное определение соотношения фаз  $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  и  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  в таких образцах весьма затруднительно из-за очень близкого расположения рефлексов и малого размера кристаллов. Од-

нако расчеты, сделанные с помощью метода Ритвельда, показывают, что прокаленные при 550°C образцы содержат ~40 мас. %  $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  и ~60 мас. %  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . Данные по параметрам решетки и размеру кристаллитов этих фаз приведены в табл. 2. После прокаливания образцов при 750°C рефлексы  $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  и  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  становятся более узкими,

**Рис. 2.** Дифрактограммы порошков, полученных при обработке  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  в течение различного времени (а) и после прокаливания образца, образующегося в результате 24-часовой обработки компонентов (б).



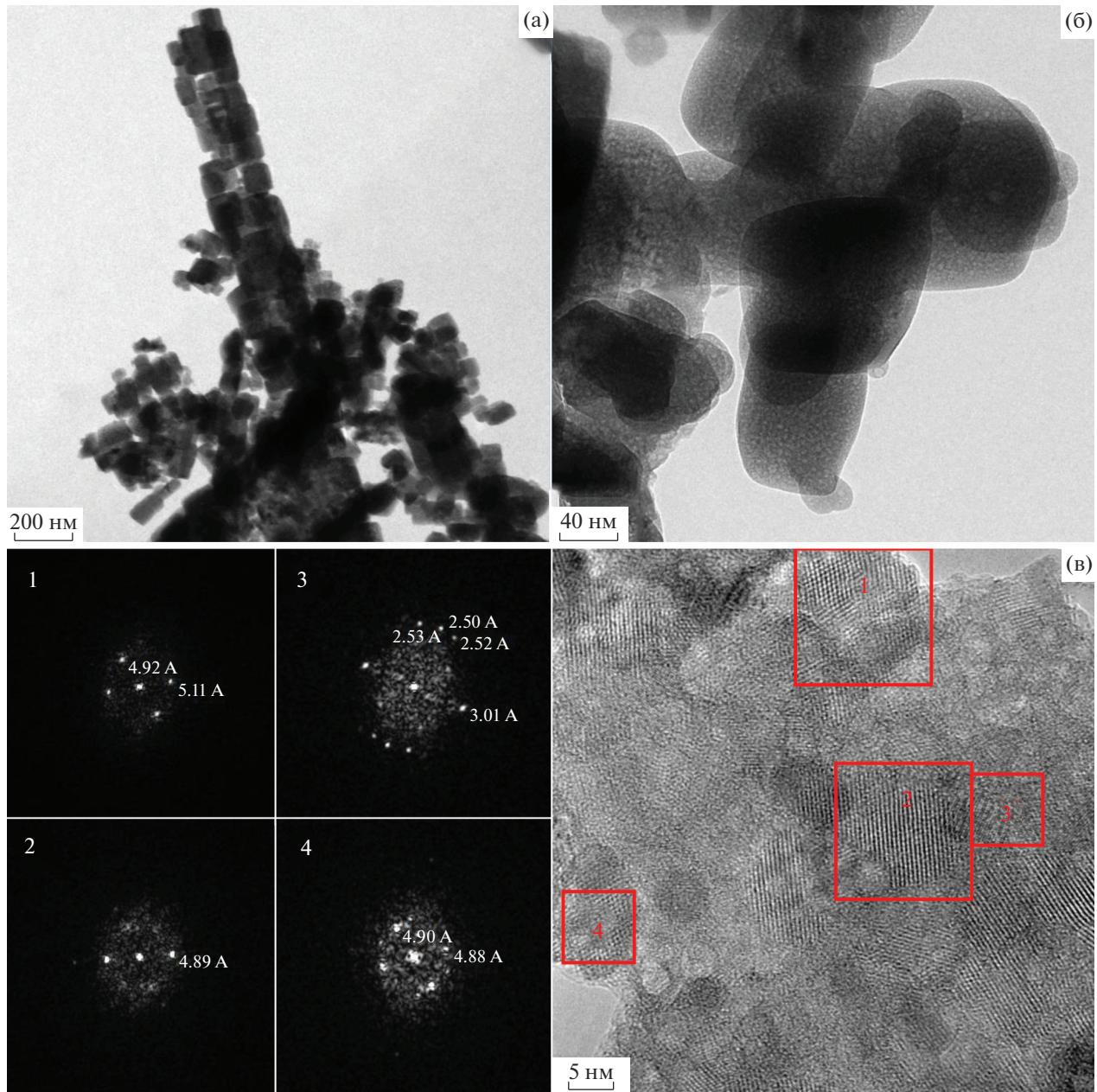
**Рис. 3.** Типичные СЭМ-изображения высушенного при 80°C (а–в) и прокаленного при 750°C (г) порошка, полученного в результате 24-часовой гидротермальной обработки компонентов.

их интенсивность немного увеличивается. При этом соотношение фаз  $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  и  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  меняется незначительно. Согласно расчетным данным, сделанным с помощью метода Ритвельда, в прокаленном при 750°C образце их содержание составляет ~38 и ~62 мас. % соответственно.

Типичные СЭМ-изображения порошков, полученных при 24-часовой гидротермальной обработке компонентов, показаны на рис. 3. На снимках высушенных при 80°C образцов (рис. 3а–3в) отчетливо видны фрагменты одномерных структур, индивидуальные частицы размером около 100–150 нм, локализованные на поверхности этих структур, и не плотно упакованные агрегаты наночастиц. По данным ЭДС-анализа, фрагменты одномерных структур и наночастицы, образующиеся при гидротермальной обработке компонентов, не содержат натрия. Ионы натрия полностью удаляются в результате многократной промывки образующихся осадков. По данным СЭМ, морфология прокаленного при 750°C образца (рис. 3г) почти

не отличается от морфологии исходного продукта. Тем не менее, после прокаливания можно заметить более плотную упаковку агрегированных наночастиц. Внешние границы одного из таких агрегатов показаны на рис. 3г стрелками.

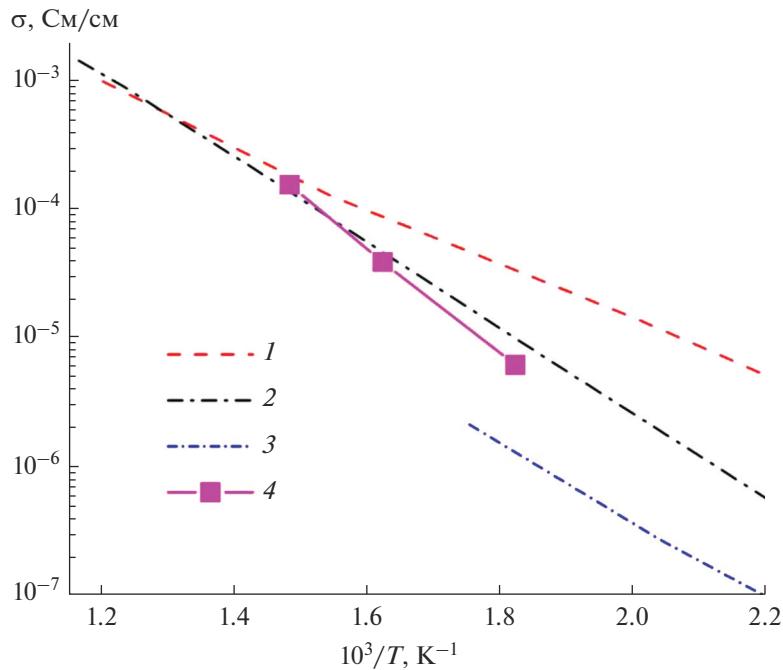
На рис. 4 показаны ПЭМ ВР-изображения прокаленного при 750°C порошка, полученного в результате 24-часовой гидротермальной обработки компонентов. Из рис. 4а видно, что порошок состоит из индивидуальных наночастиц размером до 150 нм. Наночастицы имеют немного вытянутую форму (рис. 4б). Они объединены в виде фрагментов одномерных структур и образуют хаотичные, не плотно упакованные агрегаты (рис. 3а, 3в). Детальное изучение микроструктуры (рис. 3в) показывает, что первичные нанокристаллы разориентированы. Это приводит к образованию многочисленных дефектов на границах зерен. Кроме этого, можно заметить, что первичные нанокристаллы имеют разные направления преимущественного роста.



**Рис. 4.** ПЭМ-изображения прокаленного при 750°C порошка, полученного при 24-часовой обработке компонентов, и детализация его микроструктуры с наблюдаемыми межплоскостными расстояниями.

Температурная зависимость проводимости прокаленного при 750°C образца, полученного в результате 24-часовой гидротермальной обработки исходных компонентов, показана на рис. 5. В интервале температур 250–400°C проводимость подчиняется аррениусской зависимости  $\sigma T = A \exp(E_a/kT)$  с энергией активации  $E_a = 0.84 \pm 0.02$  эВ. Абсолютные значения проводимости образующегося материала близки к результатам ранее опубликованной работы [18] по неструктурированному композиту  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ , по-

лученному механохимическим способом, и превышают зернограничную проводимость чистой шпинели. По данным [18, 19], увеличение количества фазы  $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  в  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  приводит к росту зернограничной проводимости  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . Эти данные согласуются с результатами недавно опубликованных работ [20, 21], в которых экспериментально и с помощью DFT-расчетов показано, что  $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  имеет превосходные электрохимические свойства. После 200 циклов этот материал обеспечивает удельную емкость, близкую к 200 мА ч/г, что выше



**Рис. 5.** Температурные зависимости проводимости прокаленного при 750°C образца (4) в сравнении с данными [18] по проводимости объемной фазы  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (1), зернограницкой проводимости фазы  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (2) и проводимости композита  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  с 30 мас. %  $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  (3).

теоретической емкости чистой шпинели  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . Исходя из полученных данных авторы [20, 21] заключают, что  $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  может быть использован в качестве самостоятельного высокоэффективного анодного материала при создании нового поколения литий-ионных батарей.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наноструктурированный композит  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  получен при гидротермальной обработке одномерных слоистых структур  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  в водном растворе  $\text{LiOH}$  с последующим прокаливанием продуктов реакции при  $t \geq 550^\circ\text{C}$ .

Морфология материала представлена индивидуальными наночастицами размером до 150 нм. Частицы направленно объединены в виде фрагментов одномерных структур и образуют не плотно упакованные агрегаты. Первичные нанокристаллы фаз  $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  и  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  разориентированы и имеют разные направления преимущественного роста. Комбинированный эффект необычной морфологии и фазового состава приводит к образованию наноструктурированного композита  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  с улучшенной зернограницкой проводимостью.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Nitta N., Wu F., Lee J.T., Yushin G. Li-Ion Battery Materials: Present and Future // Mater. Today. 2015. V. 18. P. 252–264.
- Lou S., Zhao Y., Wang J., Yin G. et al. Ti-Based Oxide Anode Materials for Advanced Electrochemical Energy Storage: Lithium/Sodium Ion Batteries and Hybrid Pseudocapacitors // Small. 2019. V. 15. № 52. P. 1904740.
- Jhan Y.-R., Lin C.-Y., Duh J.-G. Preparation and Characterization of Ruthenium Doped  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Anode Material for the Enhancement of Rate Capability and Cyclic Stability // Mater. Lett. 2011. V. 65. P. 2502–2505.
- Wang Z., Chen G., Xu J., Lv Z., Yang W. Synthesis and Electrochemical Performances of  $\text{Li}_4\text{Ti}_{4.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{12}/\text{C}$  as Anode Material for Lithium-Ion Batteries // J. Phys. Chem. Solids. 2011. V. 72. P. 773–778.
- Yin Y.H., Li S.Y., Fan Z.J., Ding X.L., Yang S.T. Synthesis of Novel Anode  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  with PAN as Carbon Source and Its Electrochemical Performance // Mater. Chem. Phys. 2011. V. 130. P. 186–190.
- Wang Y., Zou W., Dai X.Y., Feng L.D., Zhang H.Q., Zhou A.J., Li J.Z. Solid-State Synthesis of Graphite Carbon-Coated  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Anode for Lithium Ion Batteries // Ionics. 2014. V. 20. P. 1377–1383.
- Lim J., Choi E., Mathew V., Kim D., Ahn D., Gim J., Kang S.H., Kim J. Enhanced High-Rate Performance of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Nanoparticles for Rechargeable Li-Ion Batteries // J. Electrochem. Soc. 2011. V. 158. № 3. P. A275–A280.

8. Kim J.-G., Shi D., Park M.-S., Jeong G., Heo Y.-U., Seo M., Kim Y.-J., Kim J.H., Dou S.X. Controlled Ag-Driven Superior Rate-Capability of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Anodes for Lithium Rechargeable Batteries // *Nano Res.* 2013. V. 6. P. 365.
9. Li C.C., Li Q.H., Chen L.B., Wang T.H. A Facile Titanium Glycolate Precursor Route to Mesoporous Au/ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Spheres for High-Rate Lithium-Ion Batteries // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2012. V. 4. P. 1233.
10. Li X., Lai C., Xiao C., Gao X. Enhanced High Rate Capability of Dual-phase  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ – $\text{TiO}_2$  Induced by Pseudocapacitive Effect // *Electrochim. Acta.* 2011. V. 56. P. 9152–9158.
11. Zhang J., Zhou C., Naenen V., Jang L.-W., Locquet J.-P., Seo J.W. Facile Synthesis of Dual-Phase Lithium Titanate Nanowires as Anode Materials for Lithium-Ion Battery // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 875. № 15. P. 160038.
12. Venkateswarlu M., Chen C.H., Do J.S., Lin C.W., Chou C.W., Hwang B.J. Electrochemical Properties of Nano-Sized  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Powders Synthesized by a Sol-Gel Process and Characterized by X-ray Absorption Spectroscopy // *J. Power Sources.* 2005. V. 146. P. 204–208.
13. Wang Y.Q., Zhao J., Qu J., Wei F.F., Song W.G., Guo Y.G., Xu B.M. Investigation into the Surface Chemistry of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Nanoparticles for Lithium Ion Batteries // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2016. V. 8. P. 26008.
14. 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.
15. Zhu K., Gao H., Hu G., Liu M., Wang H. 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.
16. Xing L.-L., Huang K.-J., Sheng-Xi Cao S.-X., Pang H. Chestnut Shell-Like  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Hollow Spheres for High-Performance Aqueous Asymmetric Supercapacitors // *Chem. Eng. J.* 2018. V. 332. P. 253–259.
17. Qin W., Liu H., An J., Wen X. Enhanced Li-Ion Battery Performance of  $\text{TiO}_2$  Nanoparticle-Loaded  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Nanosheet Anode Using Carbon Coated Copper as Current Collector // *J. Power Sources.* 2020. V. 479. P. 229090.
18. Kozlova A.V., Uvarov N.F. Transport Properties of Composites  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}_2\text{TiO}_3$  // *Chem. Sustainable Dev.* 2020. № 1. P. 30–34.
19. Wang Y., Zhou A., Dai X., Feng L., Li J., Li J. Solid-State Synthesis of Submicron-Sized  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}_2\text{TiO}_3$  Composites with Rich Grain Boundaries for Lithium Ion Batteries // *J. Power Sources.* 2014. V. 266. P. 114–120.
20. Hong H.-J., Lee S.-Y., Kwon S., Kim B.-S., Yoon S., Park I.-S. Preparation of Lithium Titanate Nanoparticles Assisted by an Ion-Exchange Process and Their Electrochemical Performance as Anode Materials for Li-Ion Batteries // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 886. P. 161296.
21. Xie Y., Wang Q., Gu F., Dai K., Shui M., Shu J. The Electro-Chemical Properties and Intercalation Mechanism of Low Strain  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  as a High-Performance Anode Material for Lithium-Ion Batteries // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 893. P. 162348.