

ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ АНОДНОГО МАТЕРИАЛА $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

© С. В. Першина, Б. Д. Антонов, А. С. Фарленков

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20
E-mail: svpershina_86@mail.ru; pershina@ihite.uran.ru

Поступила в Редакцию 16 апреля 2020 г.

После доработки 28 августа 2020 г.

Принята к публикации 4 сентября 2020 г.

Разработана методика синтеза однофазного титаната лития состава $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ с использованием тетраэтоксититана в качестве прекурсора и лимонной кислоты в качестве комплексообразователя. Методами рентгенофазового анализа, дифференциально-сканирующей калориметрии и растровой электронной микроскопии исследованы процессы, происходящие при растворном и твердофазном синтезе $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. В зависимости от способа синтеза определен фазовый состав продуктов, образующихся при разных температурах. Установлено, что фазообразование титаната лития сопровождается образованием промежуточной фазы Li_2TiO_3 , обогащенной литием.

Ключевые слова: литий-ионный аккумулятор; анодные материалы; пентатитанат лития $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, шпинель; тетраэтокситан

DOI: 10.31857/S0044461821010059

Пентатитанат лития $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ является перспективным анодным материалом для литий-ионных аккумуляторов, поскольку обладает высокой теоретической емкостью — $175 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ [1], безопасностью и при интеркаляции/деинтеркаляции лития не претерпевает значительных объемных изменений [2]. Можно утверждать, что $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ не деградирует в процессе работы аккумулятора в отличие от других анодных материалов (аморфного кремния, углерод/графита, металлического лития и его сплавов). Как полагают исследователи [3, 4], использование шпинели в качестве анода является самой рациональной концепцией для создания литий-ионных батарей высокой мощности.

Шпинель $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ относится к твердым растворам $\text{Li}_{3+x}\text{Ti}_{6-x}\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 1$) и семейству $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ при $0 \leq x \leq 1/3$. Во всем мире ведутся активные исследования по оптимизации условий синтеза шпинели для получения продукта с заданными характеристиками (размер и форма частиц) и высокой фазовой чистотой, а также удешевлению технологии синтеза. Перечисленные параметры, во многом зависящие от способа синтеза, существенным образом оказывают

влияние на электрохимические свойства $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и соответственно работу самого аккумулятора.

Для достижения высокой удельной емкости, высокой скорости интеркаляции/деинтеркаляции лития и повышенной стабильности аккумулятора было предложено несколько подходов к синтезу анода на основе $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, в том числе наноструктурирование, оптимизация морфологии частиц, создание поверхностного покрытия, допирование и формирование композитов [5]. В литературе описано несколько способов синтеза $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$: твердофазный и растворный, в числе которых золь-гель, глицин-нитратный и гидротермальный. Каждый из данных способов синтеза имеет свои преимущества и недостатки. Наиболее распространенный твердофазный синтез подразумевает сравнительно высокие температуры спекания прекурсоров ($800\text{--}1000^\circ\text{C}$) при продолжительной выдержке (12–24 ч) [6–10]. Также при твердофазном синтезе конечный продукт образован более крупными частицами (более 1 мкм), чем при получении растворными методами, поэтому последний способ предпочтителен. Так, в работе [2] по глицин-нитратному методу был получен сильно агломерированный

однофазный $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ со средним размером частиц сферической формы 100 нм. Однако по золь-гель методу синтезированный порошок титаната лития был образован агрегатами размером до 50 мкм, состоящими из частиц 200–600 нм, но содержал примесную фазу рутила TiO_2 [2]. Стоит отметить, что зачастую в конечном продукте присутствует примесная фаза рутила [5, 9], что связано с малой реакционной способностью оксида титана.

Цель исследования — оптимизация условий синтеза однофазного $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ как твердофазным методом, так и по золь-гель технологии.

Экспериментальная часть

Синтез $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ осуществляли по двум методам: твердофазному и золь-гель. В качестве исходных компонентов использовали Li_2CO_3 (ч.д.а.), рутил TiO_2 (ос.ч.) либо тетраэтоксититан $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Ti}$ (ч.) в зависимости от способа синтеза.

По твердофазному методу Li_2CO_3 и TiO_2 были смешаны в количестве, вычисленном согласно реакции



Шихту гомогенизировали в агатовой ступке или механоактивировали в шаровой мельнице мокрого помола (FRITSCH) с агатовыми шарами диаметром 10 мм при массовом соотношении шары:шихта = 3:1 со скоростью 750 об·мин⁻¹ в течение 30 мин с добавлением этилового спирта. После высушивания при 200°C смесь прессовали в таблетки при 160 МПа. Полученный порошок или таблетки спекали при различных температурах (700, 750, 800, 850 и 900°C) в течение 2–5 ч на воздухе.

Синтез по золь-гель технологии проводили с лимонной кислотой $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (х.ч.) в качестве комплексообразователя следующим образом. Сначала осуществляли гидролиз заданного количества тетраэтоксититана при соотношении $\text{Li}:\text{Ti} = 4:5$ на магнитной мешалке с подогревом в течение 3 ч в стеклоглассеродной чашке и последующим растворением белого осадка метатитановой кислоты при добавлении разбавленной HNO_3 (1:1), ос.ч. В результате образовывался прозрачный раствор титанила, к которому добавляли раствор Li_2CO_3 с лимонной кислотой (оптимальное отношение R лимонной кислоты к общему количеству ионов металла составляло 1/2, определенное ранее в работе [1]). В результате был получен прозрачный раствор, который упаривали до образования геля при 80°C в течение 12 ч. Затем

гель нагревали на воздухе до температуры ~200°C и выдерживали в течение 5 ч. При последующем нагреве до 500°C и выдержке 1 ч все органические соединения полностью разложились и улетучились. Далее полученную шихту отжигали в алундовом тигле при 750°C — 1 ч, 800°C — 5 ч на воздухе. После окончания каждого режима смесь перетирала в агатовой ступке в течение 0.5 ч. Полноту прохождения синтеза контролировали с помощью рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Rigaku D/MAX-2200VL/PC, $\text{CuK}\alpha$ -излучение в интервале углов рассеяния $2\theta = 10^\circ\text{--}85^\circ$ с шагом 0.02° при комнатной температуре. Идентификация соединений осуществлена при помощи базы данных PDF-2.

Термическое поведение исходной смеси исследовали методом синхронного термического анализа, который объединяет методы термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Регистрацию сигнала ДСК проводили на термоанализаторе STA 449 F1 Jupiter® (Netzsch) с чувствительностью весов 0.1 мкг. Измерения были выполнены в платиновых тиглях с крышками на воздухе со скоростью нагрева 10 град·мин⁻¹ при скорости продувки ячейки 20 мл·мин⁻¹. Изучение процессов, происходящих при нагревании порошков, было выполнено с учетом базовых линий (кривых коррекции), для чего предварительно проведены измерения пустых платиновых тиглей при аналогичных условиях. Полученные данные были обработаны с помощью сертифицированного программного обеспечения NETZSCH Proteus.

Морфологический анализ полученных порошкообразных материалов проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с помощью электронного микроскопа Mira 3 LMU (Tescan), оснащенного детекторами вторичных и обратнорассеянных электронов. Локальный фазовый анализ выполняли с использованием системы INCA Synergy Premium Nordlys II F+ (Oxford Instruments) методом дифракции обратнорассеянных электронов (EBSD — Electron Backscatter Diffraction). Анализ картин Кикучи проводили с помощью программного обеспечения Aztec 3.1 (Oxford Instruments).

Обсуждение результатов

На рентгенограмме порошка, отожженного при 700°C, присутствуют рефлексы от Li_2CO_3 , TiO_2 и Li_2TiO_3 , доля последнего возрастает с ростом температуры отжига до 750°C (рис. 1). При дальнейшем повышении температуры спекания интенсивность пиков, относящихся к фазам Li_2TiO_3 и TiO_2 , снижается,

а интенсивность пиков $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ возрастает. Таким образом, синтез $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ проходит через образование промежуточного продукта реакции Li_2TiO_3 , который при дальнейшем взаимодействии с TiO_2 повышает выход пентатитаната лития (рис. 1). Однако синтез порошка при температурах ниже 900°C в течение 4 ч не привел к образованию однофазного $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (рис. 1). Была предложена технология получения $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, включающая первоначальное спекание механоактивированной в шаровой мельнице смеси при 750°C в течение 4 ч, таблетирование порошков с последующим отжигом при 850°C в течение 4 ч. В результате получен однофазный титанат лития со структурой шпинели (кубическая решетка, пространственная группа $Fd-3m$) (рис. 2, в). Вероятно, снижение температуры фазообразования $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ связано с уменьшением размера частиц и увеличением площади контакта взаимодействующих частиц благодаря спеканию порошка в виде запрессованных таблеток. В твердофазной реакции продукт сначала образуется на границе раздела реагентов, что создает диффузионный слой фазы Li_2TiO_3 , обогащенной литием. Для дальнейших реакций ионам Li^+ необходимо преодолеть диффузионный слой, поэтому необходим отжиг при высоких температурах в течение длительного периода времени.

Для оценки влияния продолжительности спекания на фазовую чистоту смесь прекурсоров отжигали при 850°C в течение 4, 5 и 8 ч. Установлено, что продолжительность изотермической выдержки оказывает

меньшее влияние на конечный выход $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, чем температура отжига исходной смеси.

Обнаружено, что при нагревании порошка до 750°C по золь-гель методу наряду с основной фазой присутствует примесь TiO_2 , а при 800°C все брэгговские пики на рентгенограмме относятся к пентатитанату лития со структурой шпинели (рис. 3). Температура синтеза однофазного $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ из $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Ti}$ на 50°C меньше, чем температура его получения даже по модифицированному нами твердофазному синтезу (рис. 3), что связано с взаимодействием компонентов на молекулярном уровне и меньшей толщиной диффузионного слоя. В работе [1] монофазный $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ был получен по золь-гель методу из тетрабутилата титана $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4\text{Ti}$ при 850°C в течение 24 ч. Таким образом, предложенный способ синтеза пентатитаната лития из более дешевого тетраэтоксититана позволил также снизить температуру и время отжига.

Методом ДСК установлено, что взаимодействие реагентов Li_2CO_3 с рутилом TiO_2 начинается при 500°C и заканчивается до 850°C , при этом наблюдается убыль массы на 15.5% (рис. 4). На кривой ДСК появляются три эндотермических пика — 724 , 842 и 958°C . Сопоставляя полученные данные по РФА и ТГ-ДСК, можно утверждать, что самый интенсивный пик при 724.1°C связан с взаимодействием исходных компонентов по реакции

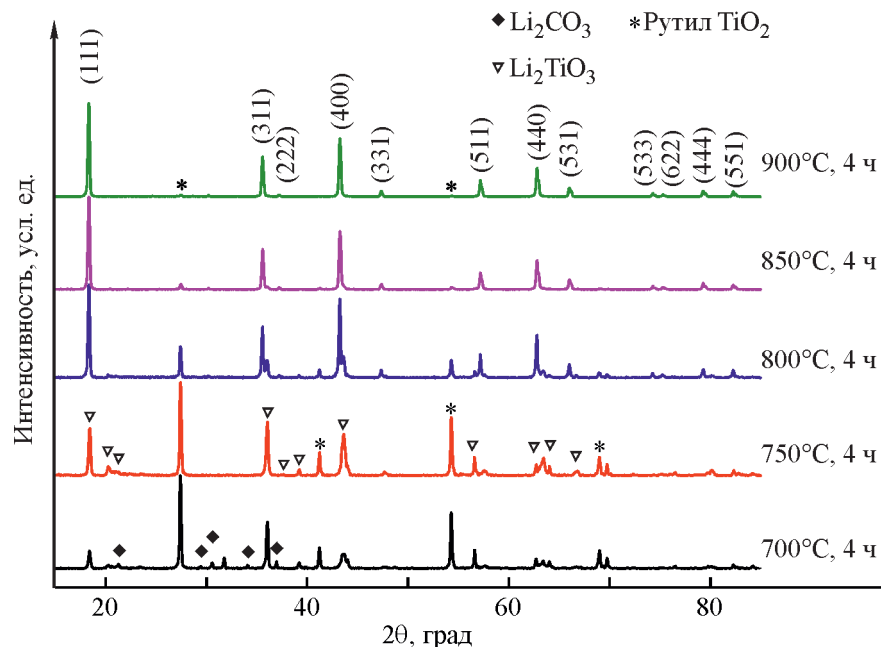


Рис. 1. Порошковые рентгенограммы взаимодействия Li_2CO_3 и рутила TiO_2 при различной температуре спекания, регистрируемые при комнатной температуре.

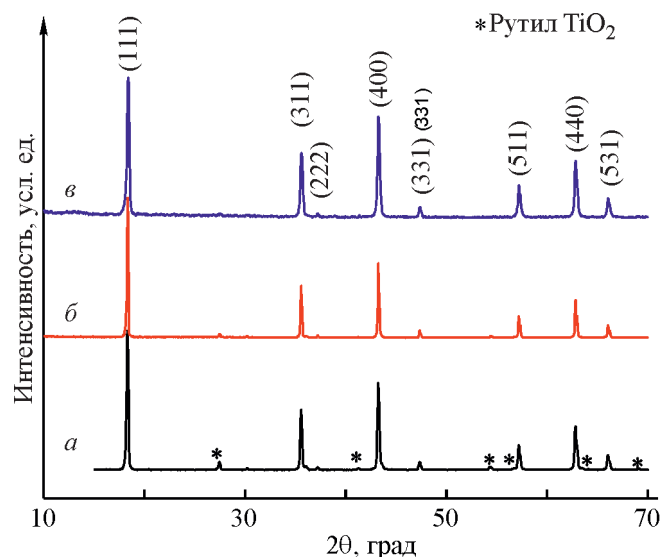
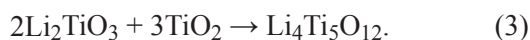


Рис. 2. Порошковые рентгенограммы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, отожженного при 850°C в течение 4 ч, при разных условиях синтеза.

a — порошок, смешанный в ступке; *б* — порошок, измельченный в мельнице; *в* — таблетированный образец.

Убыль массы (15.5%) близка к расчетному значению (15.9%), что подтверждает данную реакцию.

Пик при 842°C , не сопровождающийся убылью массы образца, связан с протеканием реакции



Пик при 958.1°C , вероятно, обусловлен разложением $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и сопровождается убылью массы на 0.28%, поэтому температура спекания образцов должна быть не выше установленной. В работе [9] показано, что взаимодействие Li_2CO_3 с низкотемпературной модификацией TiO_2 (анатаз) начинается при более низких температурах $\sim 400^\circ\text{C}$ и заканчивается до 650°C с образованием Li_2TiO_3 , после чего анатаз переходит в рутил, хотя однофазный $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ формируется при $\sim 1000^\circ\text{C}$. Результаты [11] также подтверждают гипотезу о многостадийной реакции образования шпинели.

При синтезе пентатитаната лития раствором методом взаимодействия исходных веществ начинается при более низких температурах (рис. 3). Обнаружено, что фазовая чистота продукта зависит от количества введенного Li_2CO_3 . Так, образец состава $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ без избытка лития является однофазным, однако введение 5% избытка Li_2CO_3 приводит к появлению следовых количеств Li_2TiO_3 .

Образец порошкообразного $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ состоит из двух фракций, которые отчетливо наблюдаются на изображениях, полученных в режиме вторичных

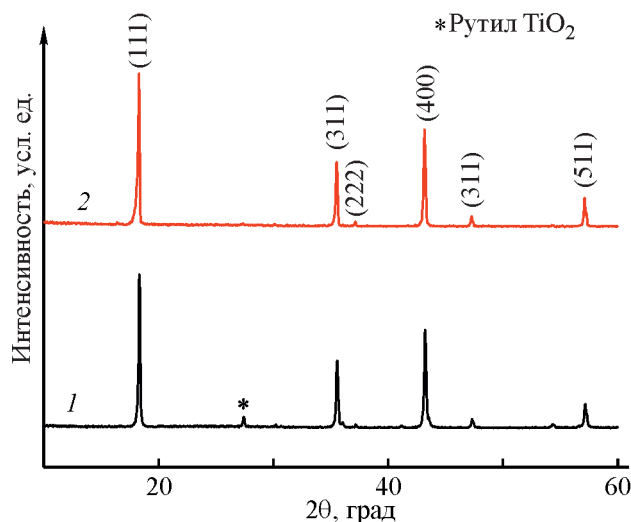


Рис. 3. Рентгенограммы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, полученного золь-гель методом при 750°C (1) и 800°C (2).

электронов (рис. 5, *a*) разного химического состава, о чем свидетельствует слабовыраженный контраст на изображениях в режиме обратнорассеянных электронов (рис. 5, *б*). Можно предположить, что более крупные частицы — Li_2TiO_3 (рис. 5, *a*), а мелкие размером ~ 1 мкм сферической формы — $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (рис. 5, *б*). Для проверки этого предположения были проведены исследования локального фазового состава данного материала методом EBSD (рис. 6).

Результат обработки картины дифракции (рис. 6, *a*), полученной с крупной частицы, показал, что кристаллическая структура исследуемой частицы соответствует Li_2TiO_3 с моноклинной кристаллической решеткой [12]. Для более мелкой частицы, отличающейся от крупной по морфологии и контрасту, проведенный анализ картины Кикучи (рис. 6, *б*) свидетельствует о принадлежности кристаллической структуры данной частицы к кубической решетке $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [13]. Однозначность соответствия той или иной кристаллической структуре подтверждается более низким значением величины среднего углового отклонения, показывающей отклонение между экспериментально обнаруженным и теоретическим положением линий Кикучи.

С ростом температуры отжига частицы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ укрупняются и содержание промежуточной фазы Li_2TiO_3 снижается (рис. 5, *в*, *г*), что коррелирует с результатами РФА (рис. 1). Также на стадии отжига при $800\text{--}900^\circ\text{C}$ происходит спекание порошка с образованием более крупных агломератов. Схематически процесс синтеза $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ изображен на рис. 7.

Поскольку исходный порошок рутила имеет разный гранулометрический состав, на более мелких

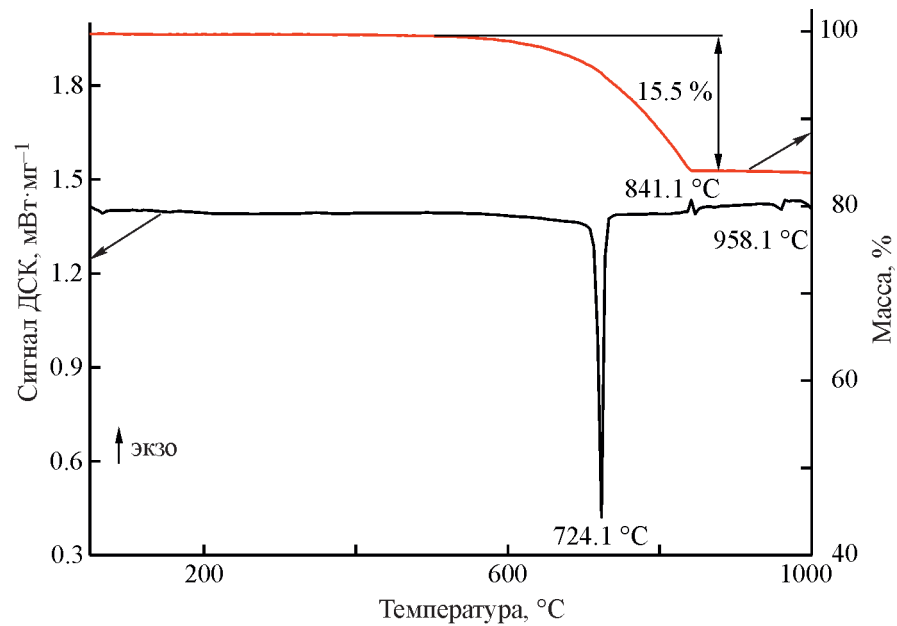


Рис. 4. Сигнал дифференциально-сканирующей калориметрии и убыль массы прекурсоров Li_2CO_3 и рутила TiO_2 , измеренные при скорости нагрева $10 \text{ град}\cdot\text{мин}^{-1}$.

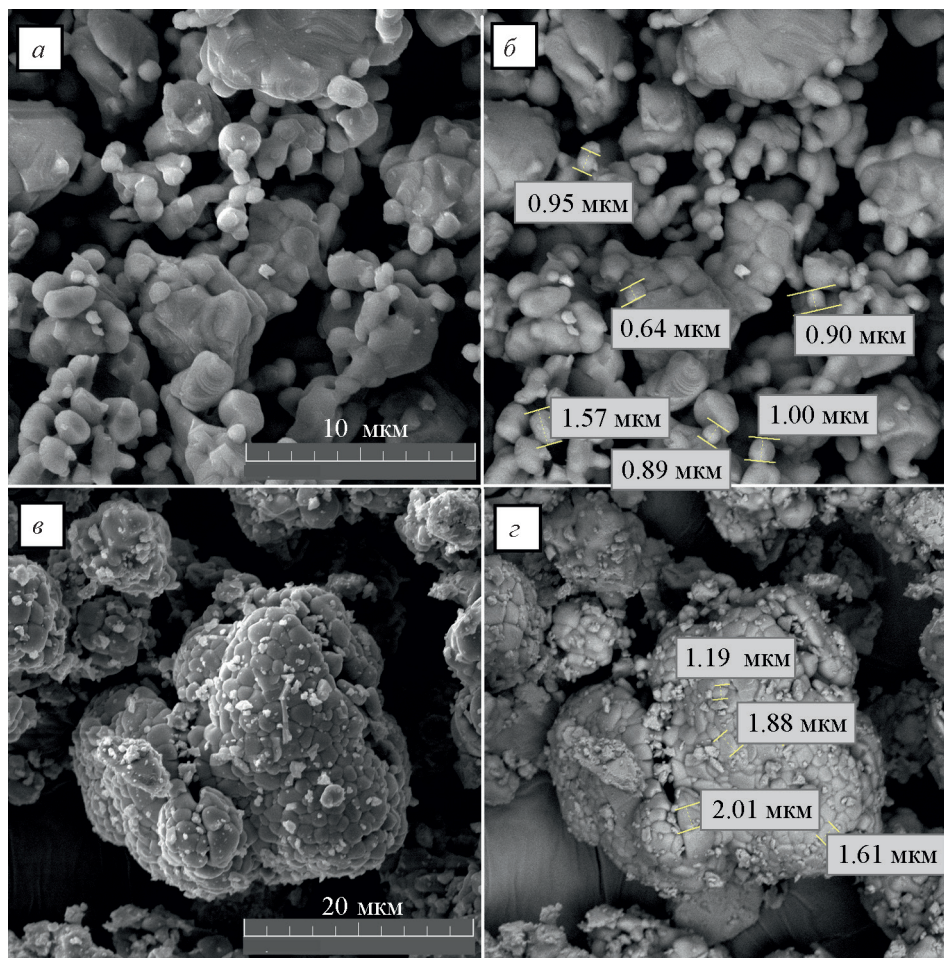


Рис. 5. Микрофотографии порошка $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, полученного твердофазным методом при 800 (а, б) и 900°C (в, г) в течение 4 ч.

Изображение: а, в — в режиме вторичных электронов; б, г — в режиме обратнорассеянных электронов.

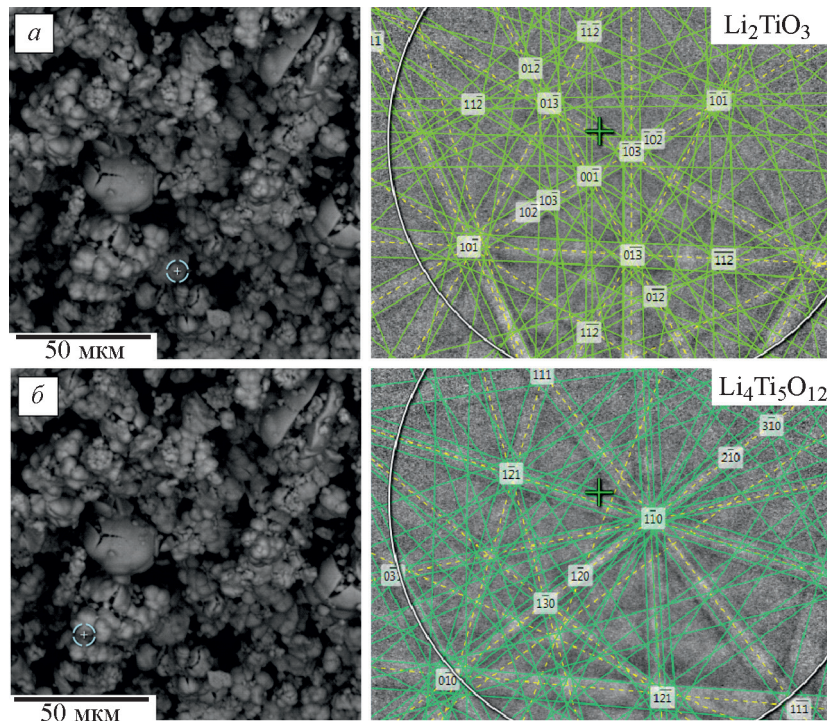


Рис. 6. Изображения в режиме обратнорассеянных электронов (слева) порошка $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, синтезированного твердофазным методом при 800°C в течение 4 ч (а), и картины Кикучи (справа), полученные с частиц различной морфологии (б).

частицах реакция фазообразования $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ проходит при более низких температурах. Ионы Li^+ преодолевают диффузионный слой из литий-обогащенной фазы Li_2TiO_3 на поверхности TiO_2 для дальнейшего взаимодействия с образованием $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Чем меньше частицы TiO_2 , тем реакции (2) и (3) протекают быстрее и при более низких температурах. На более крупных частицах толщина диффузионного слоя больше, и для полного прохождения данной реакции

необходим высокотемпературный продолжительный отжиг, что в итоге приводит к существенному росту керамического зерна.

По данным электронной микроскопии, порошок $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, синтезированный по золь-гель технологии, сложен агломератами до 60 мкм, состоящими из частиц размером 300–650 нм (рис. 8). К преимуществам полученного порошка относится однофазность, достаточно узкий диапазон размеров частиц и рыхлая

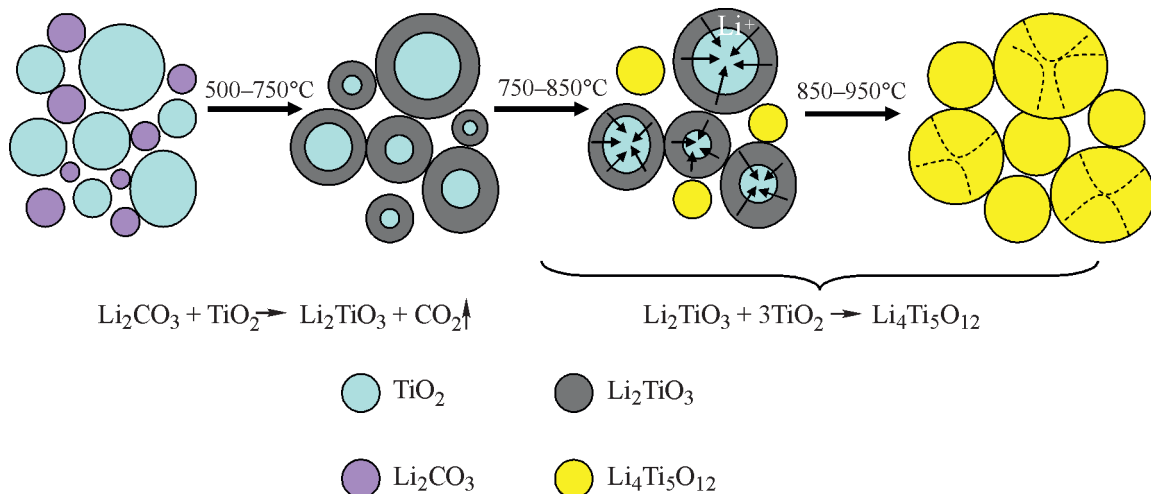


Рис. 7. Схематическое изображение образования $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

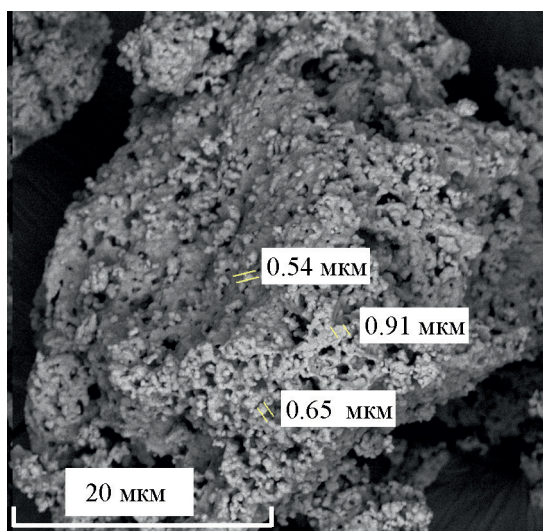


Рис. 8. Микрофотографии порошка $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, полученного по золь-гель методу при 800°C в течение 5 ч.

текстура агломератов, которая формируется при выгорании углеродсодержащих компонентов. Из-за смешивания компонентов на молекулярном уровне по золь-гель синтезу размер зерен существенно меньше и энергия, необходимая для фазообразования, меньше по сравнению с твердофазным методом. Также тепло, выделяемое в процессе сгорания геля, завершает процесс нуклеации на ранней стадии золь-гель синтеза, что приводит к узкому распределению частиц по размерам. Полученные результаты также подтверждают предложенную гипотезу образования $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (рис. 7).

Выводы

В ходе работы установлено, что образование $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ является двухстадийным процессом. Взаимодействие исходных реагентов Li_2CO_3 и рутила TiO_2 начинается выше 500°C и заканчивается до 850°C , при этом промежуточная стадия включает образование продукта Li_2TiO_3 . Обнаружено, что оптимальными условиями для получения однофазного $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ с кубической решеткой и пространственной группой $Fd-3m$ по твердофазному методу синтеза является отжиг при 850°C в течение 4 ч, при этом порошок образован агломератами, состоящими из частиц >1 мкм. Предложенная методика синтеза однофазного титаната лития состава $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ по золь-гель технологии позволила снизить температуру отжига порошка по сравнению с твердофазным методом синтеза с 850 до 800°C , при этом достигнув узкого диапазона размера частиц. Также преимуществом разработан-

ной методики синтеза путем гидролиза тетраэтоксититана $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Ti}$ является снижение стоимости готовой продукции, поскольку используемый реактив в 10 раз дешевле по сравнению с тетрабутилатом титана $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4\text{Ti}$, в основном применяемым в качестве прекурсора при получении $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

Благодарности

Аттестация материалов проведена с использованием оборудования ЦКП «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках бюджетного плана Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук по теме АААА-А19-119020190042-7.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Першина Светлана Викторовна, к.х.н.,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-0345-4978>
Антонов Борис Дмитриевич, к.х.н.,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-6793-1561>
Фарленков Андрей Сергеевич,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-5507-7783>

Список литературы

- [1] Hao Y., Lai Q., Liu D., Xu Z., Ji X. Synthesis by citric acid sol-gel method and electrochemical properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material for lithium-ion battery // Mater. Chem. Phys. 2005. V. 94. P. 382–387. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.05.019>
- [2] Бабенко А. С., Корнев П. В., Жуков А. В., Чижевская С. В. Синтез $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ // Успехи в химии и хим. технологии. 2015. Т. XXIX. № 6. С. 88–89.
- [3] Jansen A. N., Kahaian A. J., Kepler K. D., Nelson P. A., Amine K., Dees D. W., Vissers D. R., Thackeray M. M. Development of a high-power lithium-ion battery // J. Power Sourc. 1999. V. 81–82. P. 902–905. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(99\)00268-2](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00268-2)
- [4] Masatoshi M., Satoshi U., Eriko Y., Keiji K., Shinji I. Development of long life lithium ion battery for power storage // J. Power Sourc. 2001. V. 101. P. 53–59. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00554-7](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00554-7)

- [5] 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 // *Mater. Sci. Eng. R.* 2015. V. 98. P. 1–71. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2015.10.001>
- [6] 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 // *Electrochim. Acta.* 2014. V. 123. P. 576–581. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.12.159>
- [7] 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. Electrochem. Soc.* 1998. V. 145. P. 2609–2615. <https://doi.org/10.1149/1.1838689>
- [8] Hsiao K. C., Liao S. C., Chen J. M. Microstructure effect on the electrochemical property of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as an anode material for lithium-ion batteries // *Electrochim. Acta.* 2008. V. 53. P. 7242–7247. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.05.002>
- [9] Shen Y., Søndergaard M., Christensen M., Birgisson S., Iversen B. B. Solid state formation mechanism of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ from an Anatase TiO_2 Source // *Chem. Mater.* 2014. V. 26. P. 3679–3686. <https://doi.org/10.1021/cm500934z>
- [10] Shu J., Shui M., Xu D., Gao S., Yi T., Wang D., Li X., Ren Y. Design and comparison of ex situ and in situ devices for Raman characterization of lithium titanate anode material // *Ionics.* 2011. V. 17. P. 503–509. <https://doi.org/10.1007/s11581-011-0544-4>
- [11] 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. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2012.05165.x>
- [12] Dorrian J. F., Newnham R. E. Refinement of the structure of Li_2TiO_3 // *Mater. Res. Bull.* 1969. V. 4. P. 179–183. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(69\)90054-3](https://doi.org/10.1016/0025-5408(69)90054-3)
- [13] Deschanvers A., Raveau B., Sekkal Z. Mise en evidence et etude cristallographique d'une nouvelle solution solide de type spinelle $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ $0 \leq x \leq 0.333$ // *Mater. Res. Bull.* 1971. V. 6. P. 699–704.
-