

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОКСИДНИХ Li-ПРОВІДНИХ МАТЕРІАЛ ЗІ СТРУКТУРАМИ ШПІНЕЛІ ТА ПЕРОВСЬКІТУ

Г. В. Мась^{1,3}, О. В. Хоменко^{2,3}, І. В. Лісовський^{3 *},
В. Г. Хоменко², С. О. Солопан³, А. Г. Білоус³

¹Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського,
просп. Берестейський, 37, Київ 03056, Україна

²Київський національний університет технологій та дизайну,
вул. Немировича-Данченка, 2, Київ 01011, Україна

³Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України,
просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ 03142, Україна

*e-mail: i-lisovskii@i.ua

У роботі проведено синтез та електрохімічні дослідження перспективних анодних матеріалів зі структурою перовськіту хімічного складу $\text{Li}_x\text{La}_{2/3-x/3}\text{TiO}_3$ ($x = 0.35$ та 0.5). Порівняно з матеріалом складу $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ зі структурою шаруватої шпінелі, $\text{Li}_x\text{La}_{2/3-x/3}\text{TiO}_3$ продемонстрував нижче значення робочого потенціалу, що дозволить досягти вищих значень робочої напруги на акумуляторі при використанні тих самих катодних матеріалів, та вищу розрядну ємність, що дозволить підвищити питомі потужність та енергію акумулятора. Одержані результати є підставою для подальших досліджень у цьому напрямку, спрямованих на оптимізацію методу та умов синтезу з метою досягнення якомога вищих електрохімічних характеристик.

Ключові слова: ЛПА, анодний матеріал, літій-провідні перовськіти.

ВСТУП. Літій-іонні акумулятори (ЛПА) широко використовують у портативних електронних пристроях, засобах зв'язку, електромобілях і стаціонарних системах зберігання енергії [1–5]. Це пов'язано з великою кількістю переваг ЛПА, а саме високою густиною енергії, високою ємністю і тривалим терміном експлуатації [6].

Одним із ключових компонентів акумулятора є анод. Задля забезпечення високих характеристик ЛПА анодний матеріал повинен мати високу ємність, високі іонну та електронну провідності та низьку вартість [7]. У літій-іонних акумуляторах зазвичай використовують анодні матеріали на основі графіту. Однак щільна пасиваційна

плівка з органічних і неорганічних сполук, що утворюються на поверхні частинок графіту в результаті його взаємодії з електролітом, і значні зміни об'єму під час інтеркаляції/деінтеркаляції іонів літію суттєво обмежують характеристики ЛІА та кількість заряд-розрядних циклів. Крім цього, анодам на основі графіту також притаманні великі втрати енергії та стрімке погіршення характеристик за високих швидкостей заряду/розряду [8–10]. Окрім вуглецевих матеріалів як анодний матеріал для літій-іонних акумуляторів широко використовують $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) зі структурою шпінелі через його високу стабільність при інтеркаляції/деінтеркаляції іонів літію та незначну зміну об'єму в процесі експлуатації (близько 0,1%). Проте $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ має низьку теоретичну питому ємність (175 мАгод/г), а його характеристики за високої швидкості заряду/розряду значно погіршуються через низьку електронну провідність (10^{-13} – 10^{-9} См/см) і низьку швидкість дифузії іонів літію (1.6×10^{-11} см²/См) [11, 12]. Для подолання цих недоліків та подальшого покращення характеристик акумуляторів було розроблено безліч підходів: модифікація поверхні $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ оксидами [13, 14], металами [15–17], вуглецевими матеріалами [18–21], а також легування структури LTO катіонами перехідних, постперехідних та рідкісноземельних металів [22–25] або аніонами F [26] і Br [27]. Однак всі ці підходи призведуть до суттєвого збільшення вартості виробництва.

Таким чином, пошук анодних матеріалів із високими ємністю та швидкісними характеристиками, а також малою зміною об'єму при інтеркаляції/деінтеркаляції літію залишається актуальним завданням.

Варто зазначити, що максимальна вихідна потужність і мінімальний час заряду акумулятора залежать як від іонної, так і від електронної провідностей [28, 29]. Фундаментальним обмеженням швидкості роботи акумулятора при заряді і розряді зазвичай є дифузія іонів всередині частинок активного матеріалу [30]. Одним із ефективних способів, що може зменшити довжину шляхів дифузії іонів літію та забезпечити збільшення площі контакту між електродом та електролітом, є зменшення розміру частинок анодного матеріалу [31–33]. Крім цього, альтернативним шляхом може бути використання матеріалів, що мають інтеркаляційну псевдоємнісну поведінку накопичення заряду, яка виникає за рахунок інтеркаляції іонів у тунелі або шари активних матеріалів без кристалографічного фазового переходу [34–37]. Особливістю інтеркаляційної псевдоємної реакції є швидкі процеси інтеркаляції/деінтеркаляції носіїв заряду, що дозволить водночас досягти високої ємності та швидкого заряду акумулятора. $\text{Li}_x\text{La}_{2/3-x/3}\text{TiO}_3$ добре відомий як суперіонний провідник із високою іонною провідністю $\sigma \approx 10^{-3}$ См/см за кімнатної температури [38]. Він кристалізується в структурі типу перовського, що складається з каркасу октаєдрів TiO_6 , стабілізованого атомами La, і має велику кількість вакантних місць у незайнятих позиціях $18d$ і $6a$, які можуть брати участь у накопиченні та дифузії іонів літію [39]. Крім цього, для $\text{Li}_x\text{La}_{2/3-x/3}\text{TiO}_3$ є характерним електронний перехід від діелектрика до металу за високих рівнів інтеркаляції літію, що відповідає потенціалам нижче 1,5 В відносно Li^+/Li [39]. Вищезазначені переваги роблять $\text{Li}_x\text{La}_{2/3-x/3}\text{TiO}_3$ перспективним кандидатом

на роль анодного матеріалу для ЛІА високої потужності.

Тому метою цієї роботи було дослідження електрохімічних характеристик анодних матеріалів складу $\text{Li}_x\text{La}_{2/3-x/3}\text{TiO}_3$ ($x = 0.35$ та 0.5) зі структурою перовськіту і порівняння їх з електрохімічними характеристиками $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ зі структурою шаруватої шпінелі.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Наночастинки $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) та $\text{Li}_x\text{La}_{2/3-x/3}\text{TiO}_3$ (LLTO), з яких надалі було виготовлено аноди лабораторних напівелементів, було синтезовано золь-гель-методом. Як вихідні реагенти для синтезів використовували карбонат літію Li_2CO_3 (х.ч.), дیاцетилацетонатдіізопропілат (IV) титану $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{Ti}$ (~75% в ізопропанолі) (ос.ч.), водний розчин нітрату лантану $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ (ч.д.а.), 65%-ву азотну кислоту HNO_3 (ос.ч.), 25%-й водний розчин аміаку NH_4OH (х.ч.), лимонну кислоту (х.ч.) та етиленгліколь (х.ч.). Схему синтезу представлено на рис. 1. Стехіометричну кількість карбонату літію розчиняли в 5 мл азотної кислоти. До розчину додавали відповідні кількості лимонної кислоти та етиленгліколю і нагрівали суміш за 120°C при постійному перемішуванні. У випадку синтезу LLTO до розчину літію одразу додавали стехіометричний об'єм розчину нітрату лантану. Діацетилацетонатдіізопропілат (IV) титану приливали після випарювання розчину впродовж 8 годин, щоб уникнути його гідролізу. Через годину після додавання розчину титану додавали водний розчин аміаку для досягнення $\text{pH}=10$. Синтез продовжували 10 годин за температури 135°C до формування гелю. Прекурсори LTO та LLTO було одержано після піролізу гелів за температури $350\text{--}450^\circ\text{C}$. Для формування

кристалічних структур частинок проводили термооброблення продуктів піролізу за температури 850°C впродовж 1 години та за 900°C впродовж 6 годин для LTO та LLTO відповідно.

Надалі із одержаних наночастинок було виготовлено електроди для лабораторних літєвих напівелементів. Для цього наночастинки анодних матеріалів змішували з розчином ПВДФ (полівініліденфторид) у N-метил-піролідоні, сажею та графітом за співвідношення 85: 7: 4: 4 мас%. Отриману суспензію наносили на мідний струмовий колектор товщиною 17 мкм за допомогою аплікатора Doctor Blade. Для видалення органічного розчинника колектор із нанесеною масою спочатку нагрівали впродовж 30 хв. за температури 100°C . Електродну масу вирівнювали та ущільнювали шляхом прокатки через вальці. Електроди було виготовлено за допомогою просічки у вигляді дисків діаметром 16 мм. Виготовлені електроди сушили за температури 120°C впродовж 12 год. Як протиелектрод в усіх напівелементах було використано металевий літій. Лабораторні напівелементи було побудовано з використанням корпусних деталей первинних елементів монетної конструкції CR 2016. Між електродами поміщали просочений рідким електролітом (1 М розчином LiPF_6 у суміші розчинників – етиленкарбонат / диметилкарбонат / диетиленкарбонат у співвідношенні 1 : 1 : 1) сепаратор Celgard 2400 товщиною 25 мкм.

Обладнання. Фазовий склад зразків встановлювали шляхом рентгенофазового аналізу (РФА) на дифрактометрі «ДРОН-4-07» ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання) в інтервалі $2\theta = 10\text{--}70^\circ$ із кроком знімання $0,02^\circ$ та експозицією 10 с.

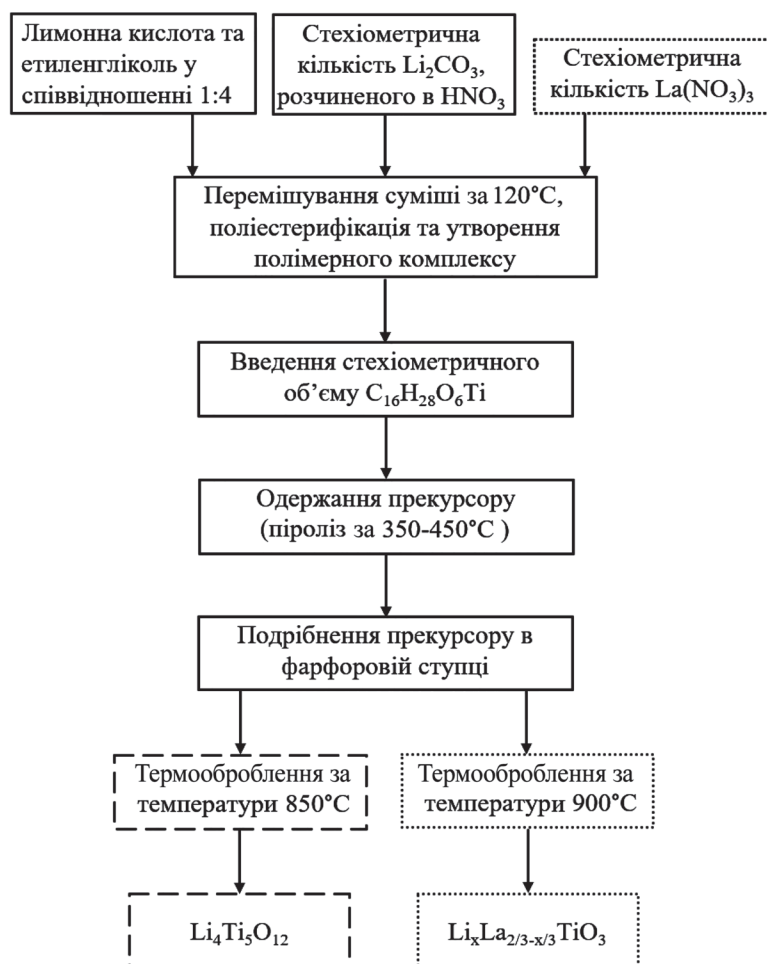


Рис. 1. Схема синтезу анодних матеріалів зі структурами шпінелі та перовськиту золь-гель-методом (суцільним контуром виділені спільні для всіх синтезів етапи; штриховим – етапи, присутні лише під час синтезу $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, пунктиром – $\text{Li}_x\text{La}_{2/3-x/3}\text{TiO}_3$)

Fig. 1. Scheme of the synthesis of anode materials with spinel and perovskite structures by the sol-gel method (the solid line indicates the stages common to all syntheses; the dashed line shows the stages present only during the synthesis of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; the dotted line – $\text{Li}_x\text{La}_{2/3-x/3}\text{TiO}_3$).

Визначення розмірів та морфологію синтезованих наночастинок проводили за допомогою трансмісійного електронного мікроскопа JEM-1230 (фірма JEOL, Японія).

Вимірювання заряду/розряду лабораторних напівелементів проводили за допомогою багатоканальних потенціоста-

тів ARBIN (MITS Pro Software MSTAT 32, Arbin Corporation, USA) і VMP3 (Bio-Logic-Science Instruments, Франція). Для встановлення повторюваності одержаних результатів було досліджено серії з 3-х комірок з однаковим складом електродного матеріалу.

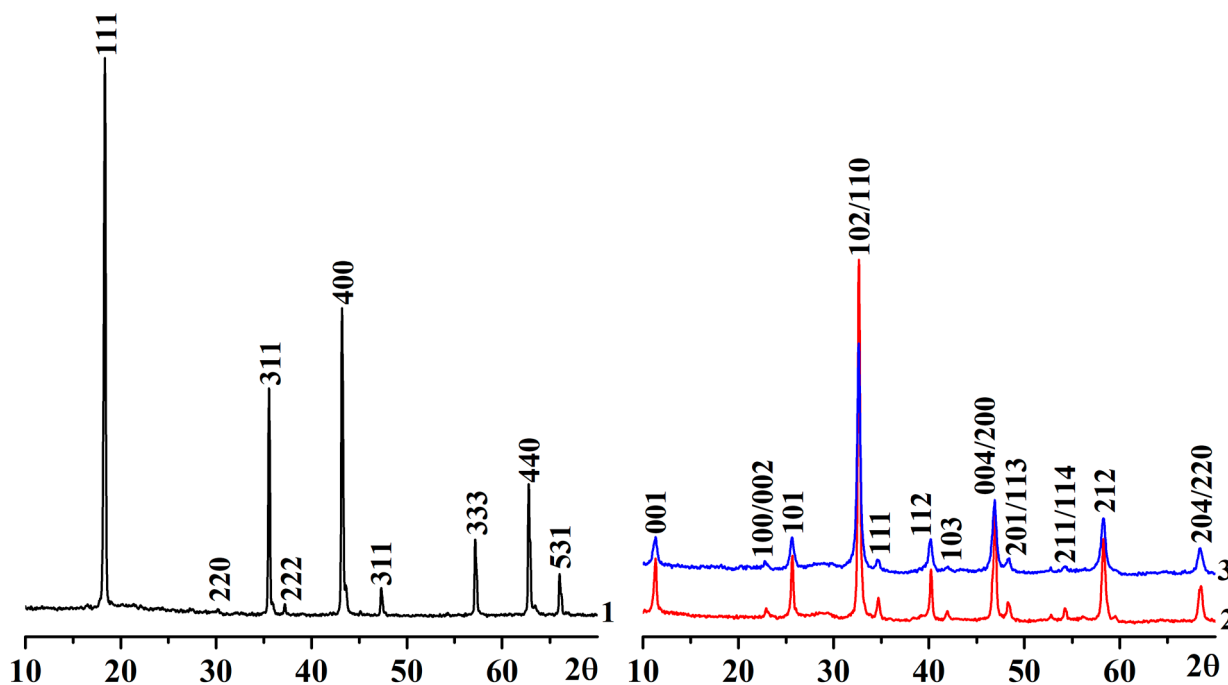


Рис. 2. Результати РФА досліджуваних матеріалів: 1 – $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; 2 – $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$; 3 – $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$
 Fig. 2. XRD patterns of the studied materials: 1 – $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; 2 – $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$; 3 – $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$.

На рис. 2 показано результати рентгенофазового аналізу зразків $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ і $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$, одержаних золь-гель-методом. Як видно з рисунку, всі дифракційні піки зразків $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (дифрактограма 1) відповідають структурі кубічної шпінелі з просторовою групою Fd-3m , тоді як усі піки $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ (дифрактограма 2) і $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ (дифрактограма 3) – тетрагональній симетрії з просторовою групою P4/mmm (JCPDS #87-0935). За допомогою програмного забезпечення Origin Pro 9.0 із використанням одержаних рентгенограм було проведено визначення ступеня кристалічності одержаних зразків за методикою, описаною в роботі [41]. Проведені розрахунки показали, що ступені кристалічності одержаних зразків становлять

79,05, 83,00 та 82,80% для зразків $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ та $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ відповідно та свідчать про високий ступінь впорядкованості кристалічної структури.

На рис. 3 наведено результати TEM-мікроскопічних досліджень зразків $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ і $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$, одержаних золь-гель-методом після термооброблення за температури 850 та 900 °C. Представлені мікрофотографії (рис. 3) вказують на те, що всі зразки є кристалічними, однак на мікрофотографіях спостерігається значна агломерація наночастинок між собою, що пов'язано з високою температурою їхнього термооброблення; при цьому середні розміри частинок становлять ~ 200 нм для зразка LTO та знаходяться в межах 70–120 нм для зразків LLTO.

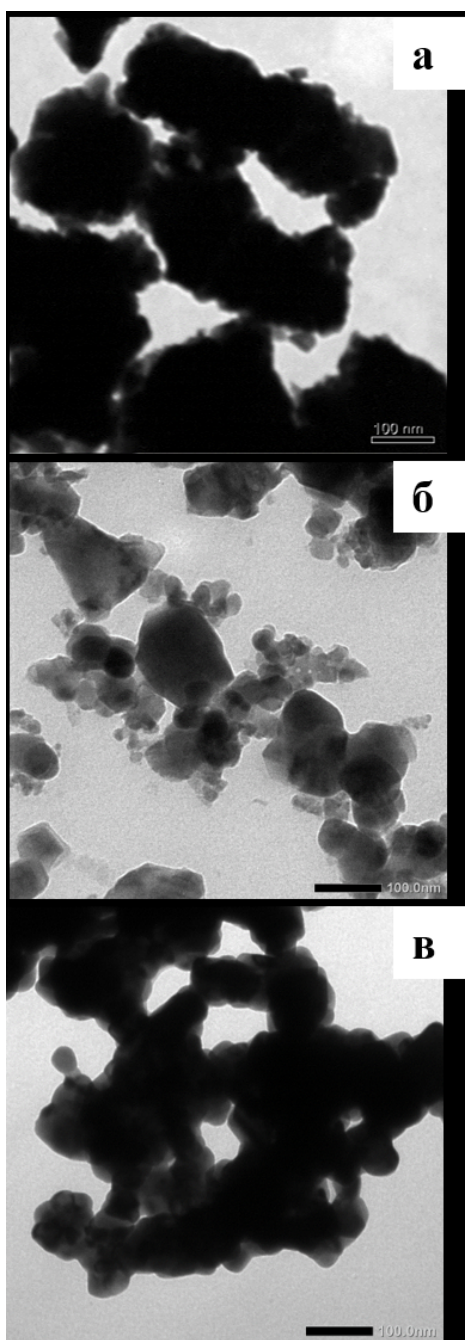


Рис. 3. ТЕМ-мікрофотографії досліджуваних матеріалів: а – $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; б – $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$; в – $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$

Fig. 3. TEM images of the studied materials: а – $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; б – $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$; в – $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$.

Криві заряду/розряду напівелементів, побудованих на основі LTO та LLTO, в діапазонах напруг 1.0–2.5 В та 0.0–3.0 В відносно Li/Li^+ відповідно за густини струму 20 мА/г показано на рис. 4. З рисунку видно, що початкові розрядні ємності досліджуваних зразків, одержаних золь-гель-методом, є наступними: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ – 132,33 мАгод/г, $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ – 87,88 мАгод/г, $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ – 167,98 мАгод/г. Незворотна втрата ємності на першому циклі для електродів, виготовлених із досліджуваних матеріалів, становить 1,51%, 2,99% та 2,37% для $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ та $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ відповідно. Як видно з розрахунків, ефективність обох зразків LLTO дещо поступається аналогічному значенню для LTO, однак, оскільки це значення не перевищує незворотну втрату ємності для графітових електродів [42], розроблення повної електрохімічної системи на основі анодів із LLTO залишається можливим. Варто зазначити, що розрядна ємність зразка LTO є значно нижчою, ніж теоретична ємність цього матеріалу (~175 мАгод/г). Згідно аналізу літературних даних, електрохімічні характеристики LTO, одержаного золь-гель-методом, значною мірою залежать від комплексоутворювачів, які використовують у процесі синтезу. Автори роботи [43] показали, що комплексоутворюючий агент має значний вплив на розмір, форму, морфологію частинок та ступінь їхньої агломерації, і таким чином значною мірою впливає на електрохімічні властивості продуктів. Найвищі електрохімічні характеристики авторам роботи [43] вдалося досягти при використанні триетаноламіну як комплексоутворюючого агента. У зазначеній роботі автори цілеспрямовано використовували лимонну кислоту як

комплексоутворюючий агент під час синтезу всіх досліджуваних матеріалів задля коректного порівняння їхніх електрохімічних характеристик. Можна припустити, що в процесі синтезу LLTO комплексоутворювач також буде значною мірою впливати на розмір, форму, морфологію частинок та ступінь їхньої агломерації і, як наслідок, на електрохімічні характеристики анодного матеріалу. Таким чином надалі вдасться підвищити рівень характеристик LLTO як анодного матеріалу шляхом оптимізації вихідних реагентів, комплексоутворювача та умов синтезу. Порівняно із заряд/розрядними кривими шпінелі $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (рис. 4, крива 1), обидва зразки LLTO (рис. 4, криві 2 та 3) характеризуються нижчим робочим потенціалом, порівняно з LTO, що дозволить збільшити напруги акумулятора на 1,2 В при використанні тих самих катодних матеріалів.

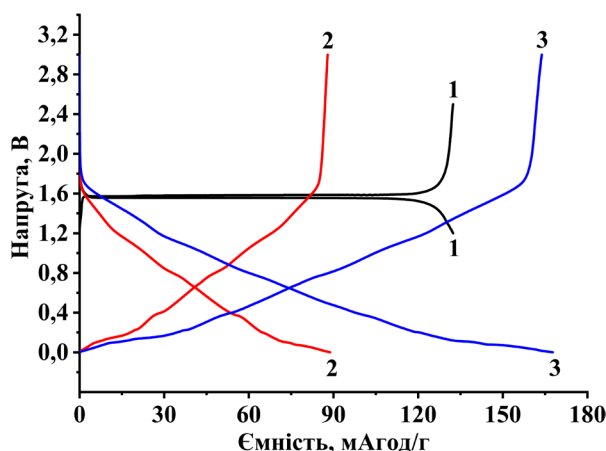


Рис. 4. Заряд/розрядні криві перших циклів лабораторних напівелементів на основі досліджуваних матеріалів: 1 – $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$;

2 – $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$; 3 – $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$

Fig. 4. Initial charge/discharge curves of laboratory half-cells based on the studied materials: 1 – $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; 2 – $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$; 3 – $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$.

Проте розрядна ємність $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ перевищує розрядну ємність $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3 \sim$ у 1,5 рази. Оскільки перовскітна структура складається з октаєдрів TiO_6 , то внутрішній простір між якими можуть займати як іони Li^+ , так і La^{3+} , а іонна провідність матеріалів типу $\text{Li}_x\text{La}_{2/3-x/3}\text{TiO}_3$ значною мірою залежить від співвідношення та впорядкованості катіонів Li^+ та La^{3+} у кристалічній структурі. У випадку знаходження в цьому положенні атома Li, «вікно» між атомами кисню здатне брати участь у дифузії іонів Li^+ , тоді як при знаходженні в цьому положенні атома La дифузія іонів літію через «вікно» неможлива [44]. Це пояснює нижчу ємність матеріалу $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ порівняно з $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$, оскільки при зменшенні концентрації лантану збільшується кількість положень, в які здатні інтеркалювати атоми Li.

На рис. 5 наведено залежність питомої ємності від густини струму заряду/розряду для $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ і $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$, одержаних золь-гель-методом. Для розрахунку струмового навантаження було використано значення C, яке відповідає фактичному розряду напівелементу за 1 годину. Як видно з рисунку, ємність усіх досліджуваних матеріалів зменшується зі збільшенням густини струму. Варто зазначити, що зразок $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, виготовлений золь-гель-методом, характеризується найбільшим падінням ємності. Водночас обидва зразки LLTO хоч і демонструють певне зниження ємності за високих густин струму, проте володіють значно кращими швидкісними характеристиками, ніж $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Найменшим падінням ємності при збільшенні густини струму серед досліджених зразків характеризується $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$, що свідчить про значно кращі швидкісні

характеристики зразка LLTO з високим вмістом літію, порівняно зі зразком із низьким вмістом літію.

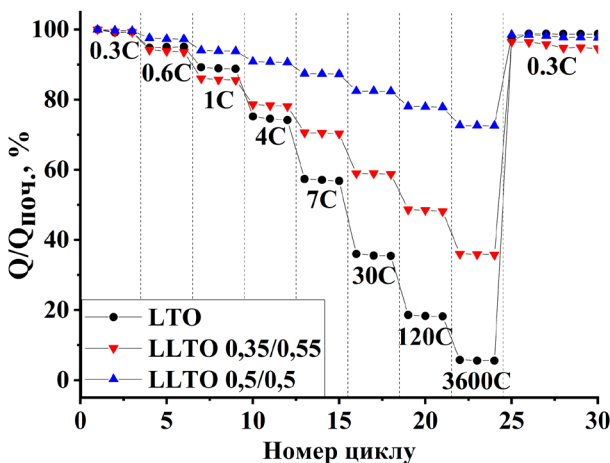


Рис. 5. Зміна питомої ємності лабораторних напівелементів на основі досліджуваних матеріалів за різних густин струму

Fig. 5 The specific capacity of laboratory half-cells based on the studied materials at the different current densities.

Зменшення ємності матеріалу при збільшенні струмового навантаження пов'язане як з його іонною, так і з електронною провідностями. Електронна провідність обох досліджених матеріалів перовськітної структури становить $\sim 10^{-8}$ См/см [45]. Однак характер іонної провідності може значно відрізнитися. Як вже зазначалося раніше, іонна провідність LLTO значною мірою залежить від розподілу катіонів Li^+ та La^{3+} між октаедрами TiO_6 . Оскільки в кристалічній структурі літій-провідних перовськітів спостерігається чергування збагачених та збіднених лантаном шарів [46], збільшення концентрації літію і, як наслідок, збільшення кількості вакансій, то це призводить не лише до збільшення кількості іон-провідних каналів, а й до їхнього більш рівномір-

ного розподілу в кристалічній структурі LLTO. Згідно аналізу літературних даних, у матеріалах із низьким вмістом літію проявляється двовимірна дифузія іонів літію, тоді як у матеріалах із високим вмістом літію дифузія іонів Li^+ відбувається у трьох напрямках [47]. Це пояснює значно кращі швидкісні характеристики матеріалу хімічного складу $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$. Всі вищезазначені переваги роблять $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ перспективним матеріалом для подальших досліджень.

ВИСНОВКИ. У роботі проведено порівняння електрохімічних характеристик двох типів анодних матеріалів, а саме $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, зі структурою шпінелі та $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ і $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ зі структурою перовськіту. Показано, що серед досліджених матеріалів $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ характеризується найвищою початковою розрядною ємністю (167,98 мАгод/г) та має найкращі швидкісні характеристики. Також варто зазначити, що завдяки значно нижчому робочому потенціалу, порівняно з LTO (0,6 В проти 1,6 В), використання літій-провідних перовськітів як анодних матеріалів дозволить збільшити робочу напругу акумуляторів на 1,2 В при використанні тих самих катодних матеріалів. Одержані результати є підставою для подальших досліджень у цьому напрямку, спрямованих на оптимізацію методу та умов синтезу з метою досягнення якомога вищих електрохімічних характеристик.



Роботу виконано за підтримки Національного фонду досліджень України, проєкт «Розроблення нових типів твердотільних літійових акумуляторів високої ємності для забезпечення енергетичної безпеки України» (реєстраційний номер проєкту: 2022.01/0154).

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF ELECTROCHEMICAL CHARACTERISTICS OF OXIDE Li-CONDUCTIVE MATERIALS WITH SPINEL AND PEROSKITE STRUCTURES

H.V. Mas^{1,3}, **O.V. Khomenko**^{2,3},
I.V. Lisovskiy^{3*}, **V.G. Khomenko**²,
S.O. Solopan³, **A.G. Belous**³

¹Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute,
37 Beresteysky Avenue, 03056 Kyiv, Ukraine;

²V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry, NAS of Ukraine,
32/34 Acad. Palladin Avenue, 03142 Kyiv, Ukraine;

³Kyiv National University of Technologies and Design (KNUTD),
2 Nemyrovycha-Danchenka Street, 01011 Kyiv, Ukraine

* e-mail: i-lisovskii@i.ua

Lithium-ion batteries (LIBs) are widely used in electronic devices due to their numerous advantages, namely high energy density, high capacity, and long service life. One of the important components of a battery is the anode. In order to ensure high characteristics of LIB, the anode material must have high capacity, high ionic and electronic conductivities, and low cost. However, commonly used anode materials in lithium-ion batteries have a number of disadvantages. For example, a graphite-based anode is characterized by significant changes in volume during intercalation/deintercalation of lithium ions, high energy losses, and rapid deterioration of characteristics at high discharge/charge rates; $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ have a low theoretical specific capacity, low electronic conductivity and low diffusion rate of lithium ions.

Thus, the search for anode materials with high capacity and capability rate, as well as small volume change during lithium intercalation/deintercalation, remains an urgent task. A promising way may be the use of materials with intercalation pseudocapacitive behavior of charge accumulation, which occurs due to the intercalation of ions in tunnels or layers of active materials without a crystallographic phase transition. $\text{Li}_x\text{La}_{2/3-x/3}\text{TiO}_3$ is well known as a superionic conductor with a high ionic conductivity $\sigma \approx 10^{-3}$ S/cm at room temperature. It crystallizes in a perovskite-type structure that consists of a framework of TiO_6 octahedra stabilized by La atoms, and has numerous vacancies in the unoccupied positions 18d and 6a, that could participate in the storage and motion of Li ions.

Electrochemical characteristics of $\text{Li}_x\text{La}_{2/3-x/3}\text{TiO}_3$ ($x = 0.35$ and 0.5) anode materials with a perovskite structure were investigated and compared with the electrochemical characteristics of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ with a layered spinel structure.

Key words: LIBs, anode materials, Li-conductive perovskite.

ЛІТЕРАТУРА

1. Smith K., Wang C.-Y. Power and thermal characterization of a lithium-ion battery pack for hybrid-electric vehicles. *J. Power Sources*. 2006. **160** (1). P. 662–673.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.01.038>
2. Armand M., Tarascon J.-M. Building better batteries. *Nature*. 2008. **451** (7179). P. 652–657.
<https://doi.org/10.1038/451652a>
3. Samaras C., Meisterling K. Life cycle assessment of greenhouse gas emissions from plug-in hybrid vehicles: implications for policy.

- Environ. Sci. Technol.* 2008, **42** (9). P. 3170–3176. <https://doi.org/10.1021/es702178s>
4. Goodenough J. B., Kim Y. Challenges for rechargeable Li batteries. *Chem. Mater.*, 2010. **22** (3). P. 587–603. <https://doi.org/10.1021/cm901452z>
 5. Wu H. M., Belharouak I., Abouimrane A., Sun Y.-K., Amine K. Surface modification of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ by ZrP_2O_7 and ZrO_2 for lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2010. **195** (9). P. 2909–2913. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.11.029>
 6. Nitta N., Wu F., Lee J. T., Yushin G. Li-ion battery materials: present and future. *Mater. today*, 2015. **18** (5). P. 252–264. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.10.040>
 7. Fu R., Zhou X., Fan H., Blaisdell D., Jagdale A., Zhang X., Xiong R. Comparison of lithium-ion anode materials using an experimentally verified physics-based electrochemical model. *Energies*, 2017. **10** (12). P. 2174. <https://doi.org/10.3390/en10122174>
 8. Winter M., Besenhard J. O., Spahr M. E., Novak P. Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Adv. Mater.*, 1998. **10** (10). P. 725–763. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199807\)10:10%3C725::AID-ADMA725%3E3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199807)10:10%3C725::AID-ADMA725%3E3.0.CO;2-Z)
 9. Dell R. M. Batteries: fifty years of materials development. *Solid State Ionics*, 2000. **134** (1–2). P. 139–158. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00722-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00722-0)
 10. Aurbach D., Zinigrad E., Cohen Y., Teller H. A short review of failure mechanisms of lithium metal and lithiated graphite anodes in liquid electrolyte solutions. *Solid state ionics*, 2002. **148** (3–4). P. 405–416. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00080-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00080-2)
 11. Rho Y. H., Kanamura K. Li^+ ion diffusion in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ thin film electrode prepared by PVP sol-gel method. *J. Solid State Chem.*, 2004. **177** (6). P. 2094–2100. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.02.018>
 12. 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. **9** (5). P. 1107–1112. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2007.01.013>
 13. Huang S., Wen Z., Zhu X., Yang X. Research on $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Cu}_x\text{O}$ Composite Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 2005. **152** (7). P. A1301. <https://doi.org/10.1149/1.1922889>
 14. Wang Y.-Y., Hao Y.-J., Lai Q.-Y., Lu J.-Z., Chen Y.-D., Ji X.-Y. A new composite material $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{-SnO}_2$ for lithium-ion batteries. *Ionics (Kiel)*, 2008. **14** P. 85–88. <https://doi.org/10.1007/s11581-007-0156-1>
 15. Sivashanmugam A., Gopukumar S., Thirunakaran R., Nithya C., Prema S. Novel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Sn}$ nano-composites as anode material for lithium ion batteries. *Mater. Res. Bull.*, 2011. **46** (4). P. 492–500. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.01.007>
 16. Li C. C., Li Q. H., Chen L. B., Wang T. H. A facile titanium glycolate precursor route to mesoporous $\text{Au/Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spheres for high-rate lithium-ion batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2012. **4** (3). P. 1233–1238. <https://doi.org/10.1021/am2018145>
 17. Liu Z., Zhang N., Wang Z., Sun K. Highly dispersed Ag nanoparticles (< 10 nm) deposited on nanocrystalline $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ demonstrating high-rate charge/discharge capability for lithium-ion battery. *J. Power Sources*, 2012. **205**. P. 479–482. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.01.068>
 18. Wang Y., Liu H., Wang K., Eiji H., Wang Y., Zhou H. Synthesis and electrochemical performance of nano-sized $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ with double surface modification of Ti (III) and carbon. *J. Mater. Chem.*, 2009. **19** (37). P. 6789–6795. <https://doi.org/10.1039/B908025B>
 19. Jung H.-G., Kim J., Scrosati B., Sun Y.-K. Micron-sized, carbon-coated $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as high power anode material for advanced lithium batteries. *J. Power Sources*, 2011. **196** (18). P. 7763–7766.

- <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.04.019>
20. Cheng L., Yan J., Zhu G.-N., Luo J.-Y., Wang C.-X., Xia Y.-Y. General synthesis of carbon-coated nanostructure $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as a high rate electrode material for Li-ion intercalation. *J. Mater. Chem.*, 2010. **20** (3). P. 595–602. <https://doi.org/10.1039/B914604K>
 21. Belharouak I., Koenig Jr G. M., Amine K. Electrochemistry and safety of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and graphite anodes paired with LiMn_2O_4 for hybrid electric vehicle Li-ion battery applications. *J. Power Sources*, 2011. **196** (23). P. 10344–10350. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.08.079>
 22. Kubiak P., Garcia A., Womes M., Aldon L., Olivier-Fourcade J., Lippens P.-E., Jumas J.-C. Phase transition in the spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ induced by lithium insertion: influence of the substitutions Ti/V, Ti/Mn, Ti/Fe. *J. Power Sources*, 2003. **119** P. 626–630. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00186-1](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00186-1)
 23. Kanamura K., Akutagawa N., Dokko K. Three dimensionally ordered composite solid materials for all solid-state rechargeable lithium batteries. *J. Power Sources*, 2005. **146** (1–2). P. 86–89. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.03.171>
 24. Zhang B., Huang Z.-D., Oh S. W., Kim J.-K. Improved rate capability of carbon coated $\text{Li}_{3.9}\text{Sn}_{0.1}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ porous electrodes for Li-ion batteries. *J. Power Sources*, 2011. **196** (24). P. 10692–10697. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.08.114>
 25. Dambournet D., Belharouak I., Ma J., Amine K. Template-assisted synthesis of high packing density $\text{SrLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ for use as anode in 2.7-V lithium-ion battery. *J. Power Sources*, 2011. **196** (5). P. 2871–2874. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.11.011>
 26. Huang S., Wen Z., Gu Z., Zhu X. Preparation and cycling performance of Al^{3+} and F^- -co-substituted compounds $\text{Li}_4\text{Al}_x\text{Ti}_{5-x}\text{F}_y\text{O}_{12-y}$. *Electrochim. Acta*, 2005. **50** (20). P. 4057–4062. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.12.036>
 27. Qi Y., Huang Y., Jia D., Bao S.-J., Guo Z. P. Preparation and characterization of novel spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} - x\text{Br}_x$ anode materials. *Electrochim. Acta*, 2009. **54** (21). P. 4772–4776. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.04.010>
 28. Liang Y., Zhao C., Yuan H., Chen Y., Zhang W., Huang J., Yu D., Liu Y., Titirici M., Chueh Y. A review of rechargeable batteries for portable electronic devices. *InfoMat*, 2019. **1** (1). P. 6–32. <https://doi.org/10.1002/inf2.12000>
 29. Jian Z., Hu Y., Ji X., Chen W. Nasicon-structured materials for energy storage. *Adv. Mater.*, 2017. **29** (20). P. 1601925. <https://doi.org/10.1002/adma.201601925>
 30. Wang D., Bie X., Fu Q., Dixon D., Bramnik N., Hu Y. S., Fauth F., Wei Y., Ehrenberg H., Chen G., Du, F. Sodium vanadium titanium phosphate electrode for symmetric sodium-ion batteries with high power and long lifespan. *Nature communications*, 2017. **8**(1) P. 15888. <https://doi.org/10.1038/ncomms15888>
 31. Kalbáč M., Zúkalová M., Kavan L. Phase-pure nanocrystalline $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ for a lithium-ion battery. *J. solid state Electrochem.*, 2003. **8**. P. 2–6. <https://doi.org/10.1007/s10008-003-0415-7>
 32. Borghols W. J. H., Wagemaker M., Lafont U., Kelder E. M., Mulder F. M. Size effects in the $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spinel. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009. **131** (49). P. 17786–17792. <https://doi.org/10.1021/ja902423e>
 33. Zhang N., Liu Z., Yang T., Liao C., Wang Z., Sun K. Facile preparation of nanocrystalline $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and its high electrochemical performance as anode material for lithium-ion batteries. *Electrochem. commun.*, 2011. **13** (6). P. 654–656. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2011.03.038>
 34. Augustyn V., Come J., Lowe M. A., Kim J. W., Taberna P.-L., Tolbert S. H., Abruña H. D., Simon P., Dunn B. High-rate electrochemical energy storage through Li^+ intercalation pseudocapacitance. *Nat. Mater.*, 2013. **12** (6). P. 518–522. <https://doi.org/10.1038/nmat3601>

35. Wei Z., Meng X., Yao Y., Liu Q., Wang C., Wei Y., Du F., Chen G. Exploration of $\text{Ca}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ @ carbon nanocomposite as the high-rate negative electrode for Na-Ion batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016. **8** (51). P. 35336–35341. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b12650>
36. Chen C., Wen Y., Hu X., Ji X., Yan M., Mai L., Hu P., Shan B., Huang Y. Na^+ intercalation pseudocapacitance in graphene-coupled titanium oxide enabling ultra-fast sodium storage and long-term cycling. *Nat. Commun.*, 2015. **6** (1). P. 6929. <https://doi.org/10.1038/ncomms7929>
37. Wang R., Yao M., Niu Z. Smart supercapacitors from materials to devices. *InfoMat*, 2020. **2** (1). P. 113–125. <https://doi.org/10.1002/inf2.12037>
38. Belous A. G. Synthesis and electrophysical properties of novel lithium ion conducting oxides. *Solid State Ionics*, 1996. **90** (1–4). P. 193–196. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(96\)00406-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(96)00406-7)
39. Alonso J. A., Sanz J., Santamaría J., León C., Várez A., Fernández-Díaz M. T. On the location of Li^+ cations in the fast Li-cation conductor $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ perovskite. *Angew. Chemie*, 2000. **112** (3). P. 633–635. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3757\(20000204\)112:3%3C633::AID-ANGE633%3E3.0.CO;2-R](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3757(20000204)112:3%3C633::AID-ANGE633%3E3.0.CO;2-R)
40. Nakayama M., Usui T., Uchimoto Y., Wakihara M., Yamamoto M. Changes in electronic structure upon lithium insertion into the A-site deficient perovskite type oxides (Li , La) TiO_3 . *J. Phys. Chem. B*, 2005. **109** (9). P. 4135–4143. <https://doi.org/10.1021/jp046062j>
41. Lafta, S. H. The relation of crystallite size and Ni^{2+} content to ferromagnetic resonance properties of nano nickel ferrites. *Journal of Magnetism*, 2017. **22** (2). P. 188–195. <https://doi.org/10.4283/JMAG.2017.22.2.188>
42. Libich, J., Máca, J., Vondrák, J., Čech, O., & Sedlářiková, M. Irreversible capacity and rate-capability properties of lithium-ion negative electrode based on natural graphite. *Journal of Energy Storage*, 2017. **14**. P. 383–390. <https://doi.org/10.1016/j.est.2017.03.017>
43. Hao Y.-J., Lai Q.-Y., Lu J.-Z., Liu D.-Q., Ji X.-Y. Influence of various complex agents on electrochemical property of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material. *J. Alloys Compd.*, 2007. **439** (1–2). P. 330–336. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.08.082>
44. Wu J., Chen L., Song T., Zou Z., Gao J., Zhang W., Shi S. A review on structural characteristics, lithium ion diffusion behavior and temperature dependence of conductivity in perovskite-type solid electrolyte $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$. *Funct. Mater. Lett.*, 2017. **10** (03). P. 1730002. <https://doi.org/10.1142/S179360471730002X>
45. Inaguma Y., Lique C., Itoh M., Nakamura T., Uchida T., Ikuta H., Wakihara M. High ionic conductivity in lithium lanthanum titanate. *Solid State Commun.*, 1993. **86** (10). P. 689–693. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(93\)90841-A](https://doi.org/10.1016/0038-1098(93)90841-A)
46. Okumura T., Ina T., Orikasa Y., Arai H., Uchimoto Y., Ogumi Z. Effect of average and local structures on lithium ion conductivity in $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$. *J. Mater. Chem.*, 2011. **21** (27). P. 10195–10205. <https://doi.org/10.1039/C0JM04372A>
47. Varez A., Ibarra J., Rivera A., León C., Santamaría J., Laguna M. A., Sanjuán M. L., Sanz J. Influence of Quenching Treatments on Structure and Conductivity of the $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ Series. *Chem. Mater.*, 2003. **15** (1). P. 225–232. <https://doi.org/10.1021/cm020172q>

REFERENCES

1. Smith K., Wang C.-Y. Power and Thermal Characterization of a Lithium-Ion Battery Pack for Hybrid-Electric Vehicles. *J. Power Sources*, 2006. **160** (1): 662. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.01.038>
2. Armand M., Tarascon J.-M. Building better batteries. *Nature*, 2008. **451** (7179): 652–657. <https://doi.org/10.1038/451652a>
3. Samaras C., Meisterling K. Life cycle assessment of greenhouse gas emissions from plug-in hybrid vehicles: implications for policy. *Environ. Sci. Technol.* 2008. **42** (9): 3170–3176.

- <https://doi.org/10.1021/es702178s>
4. Goodenough J. B., Kim Y. Challenges for rechargeable Li batteries. *Chem. Mater.* 2010. **22** (3): 587–603.
<https://doi.org/10.1021/cm901452z>
 5. Wu H. M., Belharouak I., Abouimrane A., Sun Y.-K., Amine K. Surface modification of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ by ZrP_2O_7 and ZrO_2 for lithium-ion batteries. *J. Power Sources.* 2010. **195** (9): 2909–2913.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.11.029>
 6. Nitta N., Wu F., Lee J. T., Yushin G. Li-ion battery materials: present and future. *Mater. Today.* 2015. **18** (5): 252–264.
<https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.10.040>
 7. Fu R., Zhou X., Fan H., Blaisdell D., Jagadale A., Zhang X., Xiong R. Comparison of lithium-ion anode materials using an experimentally verified physics-based electrochemical model. *Energies.* 2017. **10** (12): 2174.
<https://doi.org/10.3390/en10122174>
 8. Winter M., Besenhard J. O., Spahr M. E., Novak P. Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Adv. Mater.* 1998. **10** (10): 725–763 [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199807\)10:10%3C725::AID-ADMA725%3E3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199807)10:10%3C725::AID-ADMA725%3E3.0.CO;2-Z)
 9. Dell R. M. Batteries: fifty years of materials development. *Solid State Ionics.* 2000. **134** (1–2): 139–158.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00722-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00722-0)
 10. Aurbach D., Zinigrad E., Cohen Y., Teller H. A short review of failure mechanisms of lithium metal and lithiated graphite anodes in liquid electrolyte solutions. *Solid state ionics.* 2002. **148** (3–4): 405–416.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00080-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00080-2)
 11. Rho Y. H., Kanamura K. Li^+ ion diffusion in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ thin film electrode prepared by PVP sol-gel method. *J. Solid State Chem.* 2004. **177** (6): 2094–2100.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.02.018>
 12. 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. **9** (5): 1107–1112.
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2007.01.013>
 13. Huang S., Wen Z., Zhu X., Yang X. Research on $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Cu}_x\text{O}$ Composite Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* 2005. **152** (7): A1301.
<https://doi.org/10.1149/1.1922889>
 14. Wang Y.-Y., Hao Y.-J., Lai Q.-Y., Lu J.-Z., Chen Y.-D., Ji X.-Y. A new composite material $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}-\text{SnO}_2$ for lithium-ion batteries. *Ionics (Kiel).* 2008. **14**: 85–88.
<https://doi.org/10.1007/s11581-007-0156-1>
 15. Sivashanmugam A., Gopukumar S., Thirunakaran R., Nithya C., Prema S. Novel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Sn}$ nano-composites as anode material for lithium ion batteries. *Mater. Res. Bull.* 2011. **46** (4): 492–500. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.01.007>
 16. Li C. C., Li Q. H., Chen L. B., Wang T. H. A facile titanium glycolate precursor route to mesoporous $\text{Au}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spheres for high-rate lithium-ion batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2012. **4** (3): 1233–1238.
<https://doi.org/10.1021/am2018145>
 17. Liu Z., Zhang N., Wang Z., Sun K. Highly dispersed Ag nanoparticles (< 10 nm) deposited on nanocrystalline $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ demonstrating high-rate charge/discharge capability for lithium-ion battery. *J. Power Sources.* 2012. **205**: 479–482.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.01.068>
 18. Wang Y., Liu H., Wang K., Eiji H., Wang Y., Zhou H. Synthesis and electrochemical performance of nano-sized $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ with double surface modification of Ti (III) and carbon. *J. Mater. Chem.* 2009. **19** (37): 6789–6795.
<https://doi.org/10.1039/B908025B>
 19. Jung H.-G., Kim J., Scrosati B., Sun Y.-K. Micron-sized, carbon-coated $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as high power anode material for advanced lithium batteries. *J. Power Sources.* 2011. **196** (18): 7763–7766.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.04.019>

20. Cheng L., Yan J., Zhu G.-N., Luo J.-Y., Wang C.-X., Xia Y.-Y. General synthesis of carbon-coated nanostructure $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as a high rate electrode material for Li-ion intercalation. *J. Mater. Chem.* 2010. **20** (3): 595–602. <https://doi.org/10.1039/B914604K>
21. Belharouak I., Koenig Jr G. M., Amine K. Electrochemistry and safety of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and graphite anodes paired with LiMn_2O_4 for hybrid electric vehicle Li-ion battery applications. *J. Power Sources.* 2011. **196** (23): 10344–10350. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.08.079>
22. Kubiak P., Garcia A., Womes M., Aldon L., Olivier-Fourcade J., Lippens P.-E., Jumas J.-C. Phase transition in the spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ induced by lithium insertion: influence of the substitutions Ti/V, Ti/Mn, Ti/Fe. *J. Power Sources.* 2003. **119**: 626–630. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00186-1](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00186-1)
23. Kanamura K., Akutagawa N., Dokko K. Three dimensionally ordered composite solid materials for all solid-state rechargeable lithium batteries. *J. Power Sources.* 2005. **146** (1–2): 86–89. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.03.171>
24. Zhang B., Huang Z.-D., Oh S. W., Kim J.-K. Improved rate capability of carbon coated $\text{Li}_{3.9}\text{Sn}_{0.1}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ porous electrodes for Li-ion batteries. *J. Power Sources.* 2011. **196** (24): 10692–10697. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.08.114>
25. Dambournet D., Belharouak I., Ma J., Amine K. Template-assisted synthesis of high packing density $\text{SrLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ for use as anode in 2.7-V lithium-ion battery. *J. Power Sources.* 2011. **196** (5): 2871–2874. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.11.011>
26. Huang S., Wen Z., Gu Z., Zhu X. Preparation and cycling performance of Al^{3+} and F^- co-substituted compounds $\text{Li}_4\text{Al}_x\text{Ti}_{5-x}\text{F}_y\text{O}_{12-y}$. *Electrochim. Acta.* 2005. **50** (20): 4057–4062. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.12.036>
27. Qi Y., Huang Y., Jia D., Bao S.-J., Guo Z. Preparation and characterization of novel spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}-x\text{Br}_x$ anode materials. *Electrochim. Acta.* 2009. **54** (21): 4772–4776. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.04.010>
28. Liang Y., Zhao C., Yuan H., Chen Y., Zhang W., Huang J., Yu D., Liu Y., Titirici M., Chueh Y. A review of rechargeable batteries for portable electronic devices. *InfoMat.* 2019. **1** (1): 6–32. <https://doi.org/10.1002/inf2.12000>
29. Jian Z., Hu Y., Ji X., Chen W. Nasicon-structured materials for energy storage. *Adv. Mater.* 2017. **29** (20): 1601925. <https://doi.org/10.1002/adma.201601925>
30. Wang D., Bie X., Fu Q., Dixon D., Bramnik N., Hu Y. S., Fauth F., Wei Y., Ehrenberg H., Chen G., Du, F. Sodium vanadium titanium phosphate electrode for symmetric sodium-ion batteries with high power and long lifespan. *Nature communications*, 2017. **8**(1): 15888. <https://doi.org/10.1038/ncomms15888>
31. Kalbáč M., Zukalová M., Kavan L. Phase-pure nanocrystalline $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ for a lithium-ion battery. *J. solid state Electrochem.* 2003. **8**: 2–6. <https://doi.org/10.1007/s10008-003-0415-7>
32. Borghols W. J. H., Wagemaker M., Lafont U., Kelder E. M., Mulder F. M. Size effects in the $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spinel. *J. Am. Chem. Soc.* 2009. **131** (49): 17786–17792. <https://doi.org/10.1021/ja902423e>
33. Zhang N., Liu Z., Yang T., Liao C., Wang Z., Sun K. Facile preparation of nanocrystalline $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and its high electrochemical performance as anode material for lithium-ion batteries. *Electrochem. commun.* 2011. **13** (6): 654–656. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2011.03.038>
34. Augustyn V., Come J., Lowe M. A., Kim J. W., Taberna P.-L., Tolbert S. H., Abruña H. D., Simon P., Dunn B. High-rate electrochemical energy storage through Li^+ intercalation pseudocapitance. *Nat. Mater.* 2013. **12** (6): 518–522. <https://doi.org/10.1038/nmat3601>
35. Wei Z., Meng X., Yao Y., Liu Q., Wang C., Wei Y., Du F., Chen G. Exploration of $\text{Ca}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3@$

- carbon nanocomposite as the high-rate negative electrode for Na-Ion batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2016. **8** (51): 35336–35341. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b12650>
36. Chen C., Wen Y., Hu X., Ji X., Yan M., Mai L., Hu P., Shan B., Huang Y. Na⁺ intercalation pseudocapacitance in graphene-coupled titanium oxide enabling ultra-fast sodium storage and long-term cycling. *Nat. Commun.* 2015. **6** (1): 6929. <https://doi.org/10.1038/ncomms7929>
 37. Wang R., Yao M., Niu Z. Smart supercapacitors from materials to devices. *InfoMat*. 2020. **2** (1): 113–125. <https://doi.org/10.1002/inf2.12037>
 38. Belous A. G. Synthesis and electrophysical properties of novel lithium ion conducting oxides. *Solid State Ionics*. 1996. **90** (1–4): 193–196. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(96\)00406-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(96)00406-7)
 39. Alonso J. A., Sanz J., Santamaría J., León C., Várez A., Fernández-Díaz M. T. On the location of Li⁺ cations in the fast Li-cation conductor La_{0.5}Li_{0.5}TiO₃ perovskite. *Angew. Chemie*. 2000. **112** (3): 633–635. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3757\(20000204\)112:3%3C633::AID-ANGE633%3E3.0.CO;2-R](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3757(20000204)112:3%3C633::AID-ANGE633%3E3.0.CO;2-R)
 40. Nakayama M., Usui T., Uchimoto Y., Wakihara M., Yamamoto M. Changes in electronic structure upon lithium insertion into the A-site deficient perovskite type oxides (Li, La)TiO₃. *J. Phys. Chem. B*. 2005. **109** (9): 4135–4143. <https://doi.org/10.1021/jp046062j>
 41. Lafta S. H. The relation of crystallite size and Ni²⁺ content to ferromagnetic resonance properties of nano nickel ferrites. *Journal of Magnetism*. 2017. **22** (2): 188–195. <https://doi.org/10.4283/JMAG.2017.22.2.188>
 42. Libich J., Máca J., Vondrák J., Čech O., & Sedlářiková M. Irreversible capacity and rate-capability properties of lithium-ion negative electrode based on natural graphite. *Journal of Energy Storage*. 2017. **14**: 383–390. <https://doi.org/10.1016/j.est.2017.03.017>
 43. Hao Y.-J., Lai Q.-Y., Lu J.-Z., Liu D.-Q., Ji X.-Y. Influence of various complex agents on electrochemical property of Li₄Ti₅O₁₂ anode material. *J. Alloys Compd.* 2007. **439** (1–2): 330–336. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.08.082>
 44. Wu J., Chen L., Song T., Zou Z., Gao J., Zhang W., Shi S. A review on structural characteristics, lithium ion diffusion behavior and temperature dependence of conductivity in perovskite-type solid electrolyte Li_{3x}La_{2/3-x}TiO₃. *Funct. Mater. Lett.* 2017. **10** (03): 1730002. <https://doi.org/10.1142/S179360471730002X>
 45. Inaguma Y., Liqun C., Itoh M., Nakamura T., Uchida T., Ikuta H., Wakihara M. High ionic conductivity in lithium lanthanum titanate. *Solid State Commun.* 1993. **86** (10): 689–693. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(93\)90841-A](https://doi.org/10.1016/0038-1098(93)90841-A)
 46. Okumura T., Ina T., Orikasa Y., Arai H., Uchimoto Y., Ogumi Z. Effect of average and local structures on lithium ion conductivity in La_{2/3-x}Li_{3x}TiO₃. *J. Mater. Chem.* 2011. **21** (27): 10195–10205. <https://doi.org/10.1039/C0JM04372A>
 47. Varez A., Ibarra J., Rivera A., León C., Santamaría J., Laguna M. A., Sanjuán M. L., Sanz J. Influence of Quenching Treatments on Structure and Conductivity of the Li_{3x}La_{2/3-x}TiO₃ Series. *Chem. Mater.* 2003. **15** (1): 225–232. <https://doi.org/10.1021/cm020172q>

Стаття надійшла 05.02.2023