

СИНТЕЗ, ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЕРОВСЬКІТІВ CoTiO_3 ЯК АНОДНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ЛІТІЙ- ТА НАТРІЙ-ІОННИХ АКУМУЛЯТОРІВ

Ю. В. Шматок* <https://orcid.org/0000-0001-7477-9297>

Н. І. Глоба <https://orcid.org/0000-0001-8547-6822>

Т. В. Лісничка <https://orcid.org/0000-0002-9541-7241>

К. Д. Першина <https://orcid.org/0000-0003-3173-0690>

*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського
Національної академії наук України,
просп. Академіка Палладіна, 32/34, м. Київ 03142, Україна
e-mail: yu.shmatok@gmail.com

У роботі простим методом самовільного гідролізу в поєднанні з подальшим термічним відпалом синтезовано біметалічні оксиди кобальту і титану CoTiO_3 зі структурою перовськіту. Методами рентгенофазового аналізу, сканувальної електронної мікроскопії та порометрії досліджено вплив температури відпалу на фазовий склад, кристалічну структуру, морфологію та поверхневі характеристики отриманих матеріалів. Електрохімічні властивості CoTiO_3 досліджено методом гальваностатичного циклування в напівелементах із літійовим і натрієвим анодами в діапазоні густин струму від 0,1 до 5 А/г. Встановлено, що зростання кристалічності CoTiO_3 внаслідок збільшення температури відпалу до 800 °С позитивно впливає на стабільність питомої ємності, покращує швидкісні характеристики та зменшує кількість активаційних циклів заряду/розряду. Показано, що природа катіона лужного металу суттєво впливає на ємнісні та кінетичні характеристики CoTiO_3 , а інтеркаляція іонів літію відбувається з меншими кінетичними обмеженнями порівняно з іонами натрію.

Ключові слова: CoTiO_3 , структура перовськіту, анодний матеріал, літій-іонний акумулятор, натрій-іонний акумулятор.

ВСТУП. Актуальність досліджень, спрямованих на розроблення анодів для літій- та натрій-іонних акумуляторів, зумовлена необхідністю створення нових активних матеріалів із підвищеною питомою ємністю, щільністю енергії та покращеною циклічністю [1–4]. Перспективним напрямком є розроблення анодних матеріалів на основі оксидів, переваги яких полягають у їхній відносно високій та стабільній питомій ємності при циклуванні за низьких та високих густин струму розряду/заряду [1–6]. Також важливою характеристикою оксидів є можливість їхнього використання як у літій-іонних, так і натрій-іонних акумуляторах. Склад оксиду, його структура та поверхневі властивості є основними факторами, що визначають їхню ємність, діапазон напруг розряду/заряду, зворотність та ресурсні характеристики. Не дивлячись на значну кількість робіт, присвячених цьому напрямку, удосконалення методів синтезу, модифікування поверхні та зміна морфології частинок оксидів дають змогу впливати на їхні електрохімічні властивості та регулювати їх. При цьому перевагу надають гібридним структурам, які складаються з двох або більше оксидів, що існують у вигляді композитів, структур типу «ядро – оболонка», або можуть бути використаними для синтезу сполук із новою контрольованою структурою. Тому роботи, пов'язані з розробленням та створенням електродів на основі оксидних композиційних матеріалів залишаються актуальними як із наукової, так і прикладної точки зору.

У численних працях відзначено, що поєднання кількох оксидів [7–12] або оксидів та вуглецевих матеріалів [13–15] сприяє отриманню покращених електрохімічних характеристик таких композитних електро-

дів порівняно з індивідуальними оксидами, що досягається поєднанням властивостей кожного із компонентів. Враховуючи це, перспективними для використання як анодних матеріалів для літій- та натрій-іонних акумуляторів є біметалічні титанати зі структурою перовськіту (MTiO_3 , де $M=\text{Ni, Co, Mn}$), які поєднують у собі властивості TiO_2 та відповідних оксидів перехідних металів [5, 6, 16, 17].

Для синтезу перовськітів відомо використання таких методів, як золь-гель [18–20], гідротермальний [21], термічний [22] топохімічний [23], електроформування [19, 24] та сольвотермічний [25–28]. Широкий спектр методів синтезу дозволяє отримувати перовськіти з регульованою структурою, морфологією та поверхневими характеристиками, які сприяють покращенню їхніх ємнісних та кінетичних характеристик у джерелах струму.

Серед матеріалів цього типу одним із найбільш перспективних є титанат кобальту CoTiO_3 [20, 22, 23]. Основними його недоліками є низька електронна провідність та відносно низька циклувальна здатність. Ефективним шляхом вирішення цих проблем є контрольований дизайн частинок у формі унікальних мікро-, наноструктур, таких як волокна [24], стрижні [25, 26], часто з розвиненою мезопоруватою природою поверхні [26], або створення композитів з іншими оксидами [23] чи вуглецевими матеріалами [20, 28]. Завдяки цьому отримані матеріали характеризуються підвищеною структурною стабільністю та покращеним іонним та електронним транспортом. Це сприяє отриманню високих електрохімічних характеристик CoTiO_3 як у літєвій, так і в натрієвій системах, що підтверджується даними, наведеними в таблиці 1.

Табл. 1

Електрохімічні характеристики перовськіту CoTiO_3 в літій-іонній та натрій-іонній системах

Table 1.

Electrochemical characteristics of perovskite CoTiO_3 in lithium-ion and sodium-ion systems.

Матеріал, морфологія, система (Li або Na)	Метод синтезу	Ємність за мінімального струму, мАгод/г (густина струму)	Збереження ємності (кількість циклів / густина струму)	Ємність за максимального струму, мАгод/г (густина струму)	Посилання
CoTiO_3/C , гексагональні мікропризми, Na	ЗГ ¹	210 (100 мА/г)	89% (1000/1 А/г)	86 (2000 мА/г)	[20]
CoTiO_3/C , гексагональні мікропризми, Li	ЗГ ¹	233 (500 мА/г)	94% (1800/5 А/г)	128 (5000 мА/г)	[20]
CoTiO_3 , мікрострижні, Na	Розч. ²	202 (0,1 А/г)	94% (500/300 мА/г)	44 (3 А/г)	[22]
$\text{CoTiO}_3/\text{TiO}_2$, мезокристалічний наноккомпозит, Li	ТХ ³	400 (100 мА/г)	100% (500/1 А/г)	~130 (5 А/г)	[23]
CoTiO_3 , нановолокна, Li	ЕФ ⁴	637 (100 мА/г)	600 мАгод/г (1200/100 мА/г)	428 (2 А/г)	[24]
CoTiO_3 , мікрострижні, Li	СТ ⁵	503 (100 мА/г)	100% (200/100 мА/г)	171 (2А/г)	[25]
CoTiO_3 , мезопоруваті гексагональні мікропризми, Na	СТ ⁵	161 (250 мА/г)	90% (2000/5 А/г)	72 (5 А/г)	[26]
Nb-допований CoTiO_3 , гексагональні мікропризми, Li	СТ ⁵	694 (100 мА/г)	233 мАгод/г (100/100 мА/г)	82 (1600 мА/г)	[27]
$\text{Ni}_{0.05}\text{Co}_{0.95}\text{TiO}_3/\text{C}$, гексагональні мікропризми, Li	СТ ⁵	1015 (100 мА/г)	273 мАгод/г (340/500 мА/г)	182 (1600 мА/г)	[28]

¹ – золь-гель, ² – синтез із розчину, ³ – топохімічний, ⁴ – електроформування, ⁵ – сольвотермальний

Із метою створення ефективних анодних матеріалів, здатних функціонувати як у літій-іонній, так і в натрій-іонній системах, у цій роботі розглянуто фізико-хімічні та електрохімічні характеристики біметалічних оксидів CoTiO_3 зі структурою перовськіту, синтезованих методом самовільного гідролізу. Досліджено вплив температури відпалу на фазовий склад, структурні, морфологічні та поверхневі характеристики синтезованих матеріалів. Методом гальваностатичного циклування визначено ємнісні циклічні та швидкісні характеристики одержаних зразків CoTiO_3 в літєвих та натрієвих елементах.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Зразки перовськітів CoTiO_3 було синтезовано методом співосадження за рахунок реакції самовільного гідролізу з подальшим відпалом за різних температур. При синтезі використовували 1М-розчини хлориду титану (TiCl_4) та нітрату кобальту $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ за їхнім еквімолярним співвідношенням 1:1. Як осаджувач використовували 2М-розчин гідроксиду літію (LiOH). Всі реактиви не нижче кваліфікації «х. ч.». У першому випадку до розчину солей титану та кобальту додавали розчин LiOH , у результаті чого утворювався осад гідроксидів/оксигідроксидів титану та двовалентного кобальту. За другою схемою до вихідного розчину солей додавали 35% розчину перекису водню, в результаті чого розчин набував темно-червоного кольору, що вказувало на утворення перекисного титану та пероксокомплексів тривалентного кобальту. За подальшого додавання розчину LiOH утворювався осад гідроксидів/оксигідроксидів титану та кобальту. Отримані за обома схемами осади відмивали ди-

стильованою водою від солей нейтралізації (LiNO_3 і LiCl) до встановлення нейтрального рН і сушили за температури 100°C упродовж 10 год. Після сушки отримані без та за участі перекису водню зразки мали, відповідно, сіро-зелений та коричневий кольори, що вказує на відмінності у валентності кобальту (рис. S1). Потім сухі продукти відпалювали за температур від 400 до 800°C упродовж 8 год для утворення перовськіту CoTiO_3 .

Дослідження термічних ефектів та втрати маси було проведено методом термогравіметричного аналізу (ТГА) на дериватографі Q1500D Mettler TA4000 за швидкості нагріву $10^\circ\text{C}/\text{хв}$. Метод ТГА дозволив визначити не тільки зміну вагових характеристик синтезованих порошків залежно від температури, а й температури, що відповідали утворенню нових фаз. Для рентгено-фазового аналізу (РФА) використовували дифрактометр «ДРОН 4-07» із $\text{Cu-K}\alpha$ -випромінюванням за кроку реєстрації $0,05$ град. Розміри кристалітів розраховували за рівнянням Шеррера за піком (104). Питому поверхню, об'єм пор та їхній розподіл за радіусом для синтезованих зразків було визначено методом адсорбції/десорбції азоту з використанням приладу ASAP 2000. Морфологію поверхні та розміри частинок досліджували методом сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ) на мікроскопі JSM 6700F (JEOL, Японія).

Електрохімічні дослідження проводили в елементах типорозміру CR2016 з анодом із металічного літію або натрію. Робочий електрод складався з активного матеріалу (CoTiO_3), електропровідної добавки Timcal Super P carbon black та сполучника полівінілідендифториду (ПВДФ, Solef 6020, Solvay)

за їхнього масового співвідношення 7:2:1. Суху суміш Super P та активного матеріалу порціями додавали до попередньо приготовленого розчину ПВДФ у N-метилпіролідоні (99 %, Aldrich) та перемішували на високообертівій мішалці (~2500 об/хв.) до стану однорідної суспензії, яку наносили на поверхню алюмінієвої ($\delta_{Al} = 20$ мкм) та мідної ($\delta_{Cu} = 9$ мкм) фольги з вуглецевим електропровідним шаром товщиною 12 мкм, відповідно для досліджень у натрієвій та літєвій системах. Отримані електроди сушили за температури 60 °С до видалення розчинника, ущільнювали та вирубували диски з площею поверхні 2 см², які сушили у вакуумі за температури 120 °С протягом 6–7 годин. Поліпропіленову плівку Celgard 2400 було використано як сепаратор для розділення катодного та анодного простору. Як електроліт у літєвих елементах використовували 1М-розчин LiN(CF₃SO₂)₂ (LiTFSI, 99,9%, Aldrich) у суміші розчинників етиленкарбонат (ЕК, 98%, Aldrich), диметилкарбонат (ДМК, 99%, Aldrich) та фторетиленкарбонат (ФЕК, 98%, Alfa Aesar) за їхнього об'ємного співвідношення 4:5:1. Для натрієвих елементів використовували 1М-розчин NaClO₄ в аналогічній суміші розчинників. Роботи, пов'язані зі зберіганням електродів, виготовлення та зберігання електродитів, складання елементів проводили в сухих рукавичних боксах в атмосфері аргону. Гальваностатичні випробування виконували на установці Battery Testing System (Neware, Китай) у діапазоні напруг циклування 0,01–3 В за різних густин струму. Циклування вели за температури 30±0,5 °С.

Дериватограми осадів, отриманих без та в присутності H₂O₂ і попередньо висушених

за температури 100 °С, демонструють, що у обох випадках основна втрата маси відбувається в результаті видалення кристалізаційної води та розкладання гідроксильних груп (див. рис. S2). Максимальна інтенсивність процесу відповідає температурі 120–130 °С, а сам процес розтягнутий до температури близько 300 °С і має дещо різні профілі, що пов'язано з різним ступенем окиснення іонів кобальту в осадах. За подальшого збільшення температури втрата маси зразків суттєво сповільнюється. На дериватограмі зразка, отриманого без додавання H₂O₂, спостерігаємо незначний екзотермічний пік в інтервалі температур 560–600 °С, який може бути пов'язаний з окисненням Co²⁺ до Co³⁺. Кристалізація CoTiO₃ завершується за температури близько 700 °С. Цьому у обох випадках передують незначна втрата маси. За цієї температури порошки повністю набувають характерного для перовськіту CoTiO₃ темно-зеленого кольору (рис. S1).

Вплив температури відпалу на фазовий склад синтезованих зразків було визначено методом рентгенофазового аналізу, результати якого представлено на рис. 1. Характер отриманих дифрактограм суттєво залежить від температури відпалу. Відсутність піків за 400 °С свідчить про аморфний стан продуктів. Піки кристалічних фаз з'являються за температур відпалу від 500 °С. Основні рефлекси за кутів 2θ 24,0°, 32,9°, 35,5°, 40,6°, 49,1°, 53,6°, 57,0°, 62,0° і 63,7° відповідають відбиттям від площин кристалу (012), (104), (110), (113), (024), (116), (018), (214) і (300) і належать фазі CoTiO₃, яка має гексагональну структуру перовськіту (ільменіту) і належить до просторової групи R3 (JCPDS 72-1069). Окрім основної фази на

дифрактограмах також присутні незначні додаткові піки, які належать TiO_2 (рутил) та Co_3O_4 . Із подальшим збільшенням температури відпалу відносна інтенсивність піків CoTiO_3 зростає, що вказує на підвищення

кристалічності матеріалу. При цьому інтенсивність піків домішок зменшується. Фазовий склад зразків не залежить від шляху синтезу, але у разі використання H_2O_2 кількість домішки TiO_2 є дещо більшою.

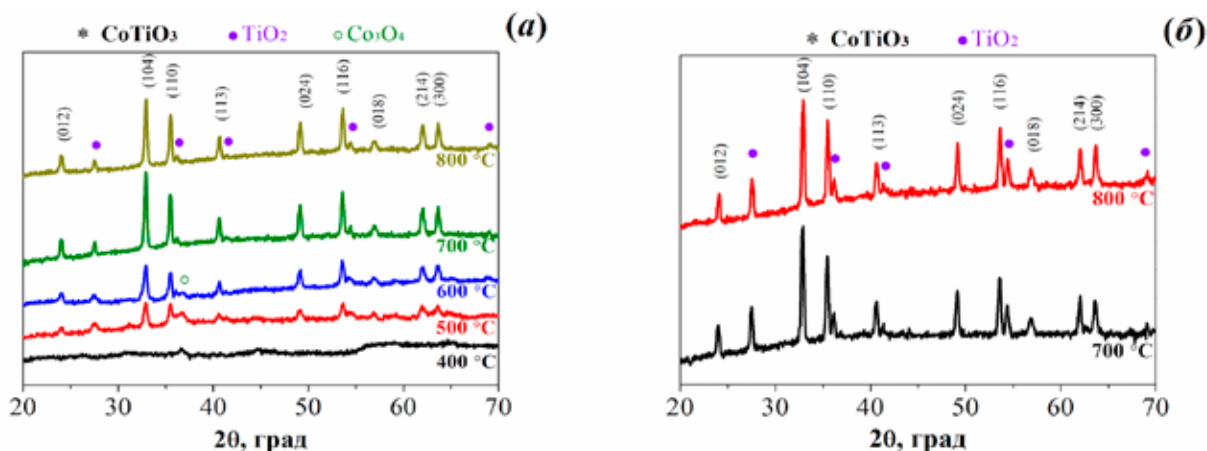


Рис. 1. Рентгенівські дифрактограми за різних температур відпалу для зразків CoTiO_3 , отриманих (а) без та (б) в присутності H_2O_2

Fig. 1. X-ray diffraction patterns at different annealing temperatures for CoTiO_3 samples obtained (a) without and (b) in the presence of H_2O_2 .

Масові частки CoTiO_3 і TiO_2 у зразках було оцінено методом відносних коефіцієнтів інтенсивності (reference intensity ratio, RIR) за даними РФА, використовуючи рівняння 1 [29]:

$$X_{\text{СТО}} = 1 / [1 + (k_{\text{СТО}} I_{\text{ТО}}) / (k_{\text{ТО}} I_{\text{СТО}})] \quad (1)$$

де $X_{\text{СТО}}$ – масова частка CoTiO_3 , $I_{\text{ТО}}$ і $I_{\text{СТО}}$ – інтенсивності основних дифракційних піків відповідно для TiO_2 і CoTiO_3 , $k_{\text{СТО}}$ і $k_{\text{ТО}}$ – еталонні співвідношення інтенсивностей відповідно для CoTiO_3 і TiO_2 , які згідно з даними [30] становлять $k_{\text{СТО}} = 2,81$ і $k_{\text{ТО}} = 3,68$. Так, масова частка CoTiO_3 у зразках, відпалених за 700 і 800 °С, без H_2O_2 стано-

вить відповідно 89 і 90,6 %, а у випадку синтезу з H_2O_2 – 78,3 і 79,2 % відповідно.

Розраховані за даними РФА параметри кристалічної ґратки (a , b , c), об'єм елементарної комірки (V) та розміри кристалітів (d_{104}) для зразків CoTiO_3 , отриманих за різної температури відпалу, наведено в табл. 2. Надані значення параметрів ґратки є типовими для сполуки CoTiO_3 . Незначне збільшення відповідних параметрів, яке відбувається за переходу до вищих температур відпалу, зумовлено ущільненням матеріалу внаслідок спікання частинок. При збільшенні температури відпалу від 500 до 800 °С розміри кристалітів збільшуються приблизно у 1,5 рази.

Табл. 2

Структурні параметри зразків CoTiO_3

Table 2.

Structural parameters of CoTiO_3 samples.

Температура відпалу, °C	$a, b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	$d_{104}, \text{нм}$
синтез без H_2O_2				
500	5,066	13,916	309,3	21,4
600	5,063	13,919	309,0	21,8
700	5,063	13,911	308,8	33,6
800	5,061	13,911	308,5	33,7
синтез з H_2O_2				
700	5,063	13,928	309,2	33,8
800	5,059	13,923	308,5	36,4

Мікрофотографії зразків CoTiO_3 , отриманих після відпалу за різної температури, представлено на рис. 2. Для обох шляхів синтезу (без та в присутності H_2O_2) за однакових температур морфологія та розміри частинок є практично ідентичними. Отримані після відпалу за температури 400 °C оксиди, які за даними РФА знаходяться у аморфному стані, складаються з частинок розміром менше 50 нм, які утворюють поруваті агломерати. Підвищення температури відпалу до 600 °C призводить до мінімального збільшення розміру частинок, які разом із цим набувають більш чітких контурів, що є результатом їхньої кристалізації і узгоджується з результатами РФА. Подальше підвищення температури відпалу до 800 °C спричиняє більш відчутне укрупнення частинок до 200–400 нм у результаті їхнього спікання.

На рис. 3 та у табл. 3 представлено результати порометричних досліджень зразків CoTiO_3 після відпалу за різних температур. Зміна ізотерм адсорбції/десорбції при підвищенні температури відпалу (див. рис. S3),

а саме зменшення гістерезисної петлі та загального об'єму адсорбованого азоту, свідчить про еволюцію пористої структури матеріалу та укрупнення частинок. За мінімальної температури 400 °C для отриманого матеріалу є характерною чітко виражена мезопорувата структура із середнім радіусом пор ~ 2 нм та висока площа питомої поверхні ($213 \text{ м}^2/\text{г}$). Із підвищенням температури термооброблення спостерігаємо поступове збільшення радіусу пор і перехід від мезопоруватої до мікропоруватої полікристалічної структури. При цьому вже за 500 °C отримано майже чотирикратне зменшення питомої поверхні. Після відпалу за температури 700 і 800 °C синтезовані зразки мають добре сформовану кристалічну структуру, малу питому поверхню, а їхня поруватість переважно визначається мікропорами, утвореними внаслідок спікання частинок при нагріванні. Представлені у останній колонці (табл. 3) розміри частинок, розраховані за питомою поверхнею, достатньо добре узгоджуються з даними СЕМ.

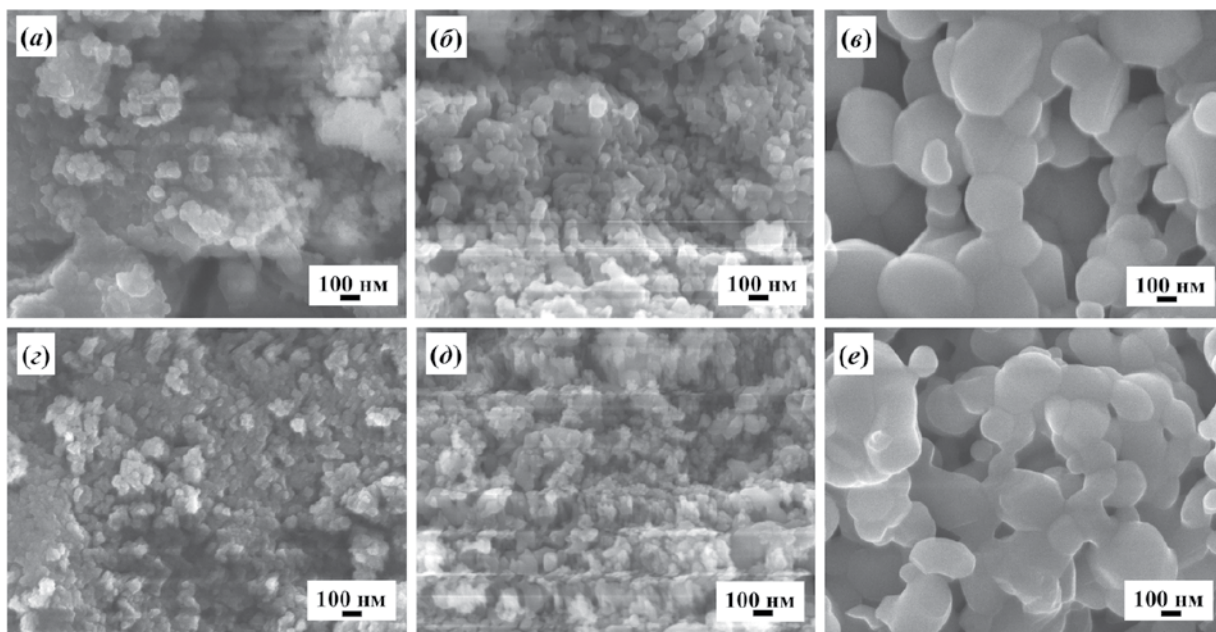


Рис. 2. СЕМ зразків CoTiO_3 , отриманих (а-в) без додавання та (г-е) у присутності H_2O_2 та відпалених за температури (а, г) 400, (б, д) 600 і (в, е) 800 °С

Fig. 2. SEM of CoTiO_3 samples obtained (a-b) without and (г-е) in the presence H_2O_2 and annealed at (а, г) 400, (б, д) 600 and (в, е) 800 °С.

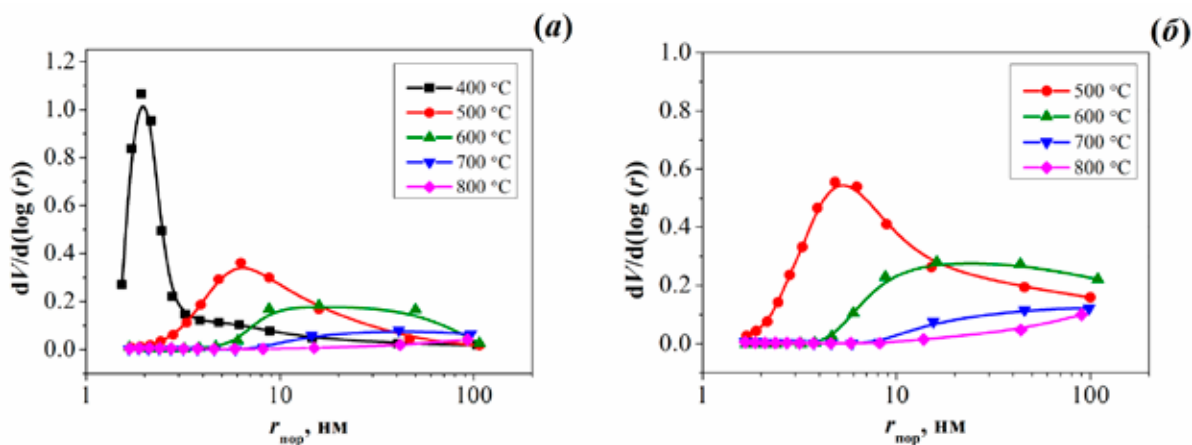


Рис. 3. Криві розподілу пор за радіусом для зразків CoTiO_3 , отриманих (а) без H_2O_2 та (б) в присутності H_2O_2

Fig. 3. Pore radius distribution curves for CoTiO_3 samples obtained (а) without and (б) in the presence of H_2O_2 .

Табл. 3

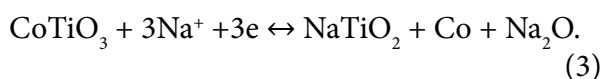
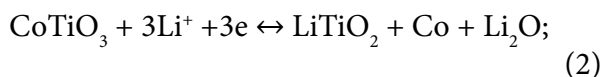
Поверхневі характеристики зразків CoTiO_3 , відпалених за різних температур

Table 3.

Surface characteristics of CoTiO_3 samples annealed at different temperatures.

Температура відпалу, °С	$S_{\text{пит.}}$, м ² /г	$V_{\text{пор}}$, см ³ /г	$r_{\text{пор}}$ (В/Н), нм	$d_{\text{БЕТ}}$, нм
синтез без H_2O_2				
400	213	0,297	1,9	5,6
500	58	0,218	4,8	20,7
600	24	0,189	8,7	50,1
700	5,6	0,11	39,3	215
800	3,8	0,024	–	316
синтез з H_2O_2				
500	113	0,487	3,9	10,6
600	29,4	0,358	8,8 (24,3)	40,9
700	6,4	0,152	47,7	188
800	2,8	0,045	–	429

Електрохімічні процеси відновлення та окиснення CoTiO_3 протікають відповідно до рівняння 2 у разі катіона літію та рівняння 3 для катіона натрію. У разі повного проходження електрохімічної реакції, незалежно від катіона лужного металу, кінцевими продуктами є інтеркальована фаза TiO_2 , металічний кобальт та оксиди літію або натрію [20, 25, 26].



Відповідно до наведених рівнянь теоретична питома ємність CoTiO_3 складає 519,5 мАгод/г для обох систем. Також важ-

ливим є те, що в цьому матеріалі водночас реалізуються інтеркаляційний та конверсійний механізми електрохімічної реакції [20].

Дослідження циклічних характеристик CoTiO_3 в літєвих елементах проводили в гальваностатичному режимі в інтервалі напруг 0,01–3,0 В за сталої густини струму 0,1 А/г. Після перших 20 циклів проводили швидкісні випробування, покроково підвищуючи розрядний струм до 5 А/г. Кожний розрядний струм підтримували протягом 10 циклів, після чого продовжували циклування постійною густиною струму 0,1 А/г. Електрохімічні дослідження проводили для зразків CoTiO_3 , відпалених за температури 600 (зразки СТО-600 та СТО-600- H_2O_2 , отримані відповідно без та з додаванням H_2O_2) та 800 °С (зразки СТО-800 та СТО-800- H_2O_2).

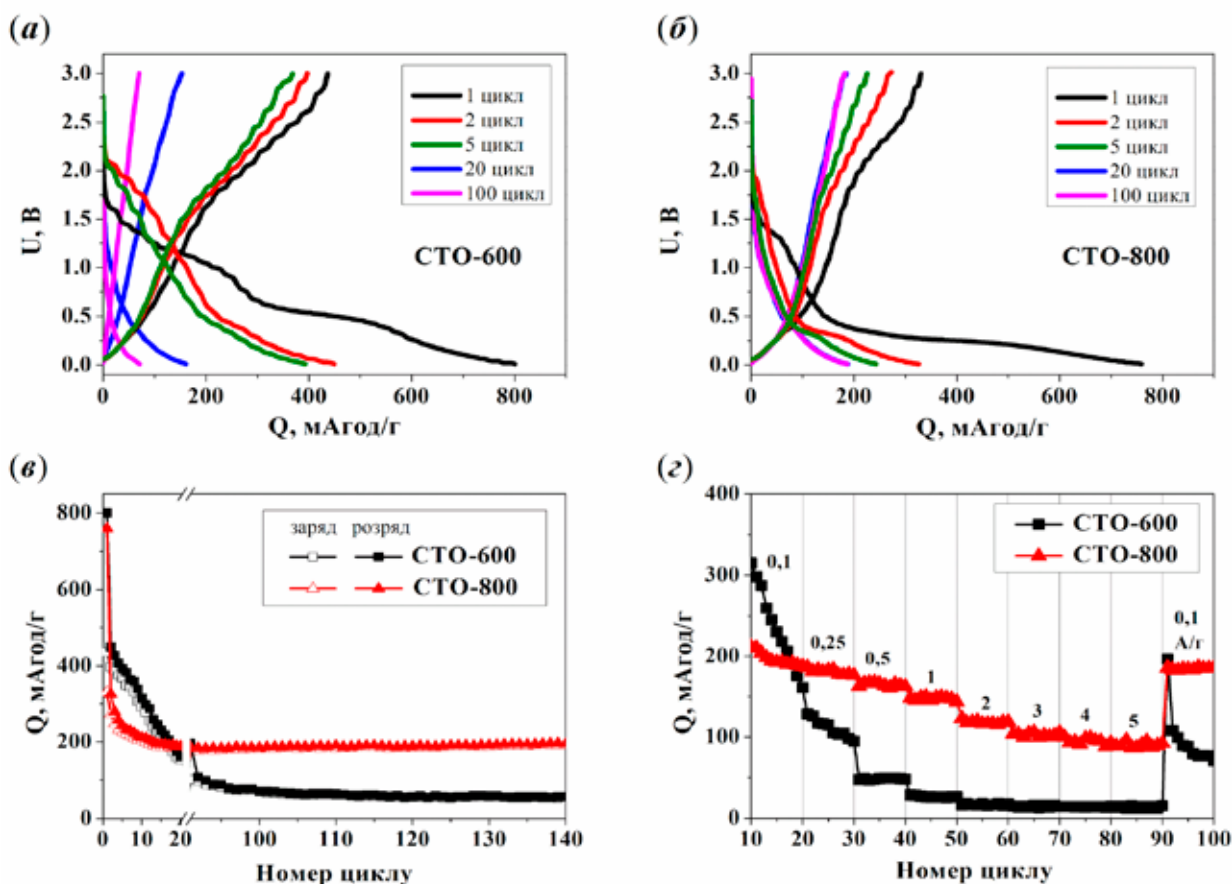


Рис. 4. Циклувальні характеристики зразків CoTiO_3 , отриманих без додавання H_2O_2 в елементах із літійовим анодом. (а, б) Розряд/зарядні криві за густини струму циклування 0,1 А/г; (в) залежності питомої ємності від номера циклу за струму циклування 0,1 А/г; (г) швидкісні характеристики

Fig. 4. Cycling characteristics of CoTiO_3 samples obtained without the addition of H_2O_2 in cells with lithium anode. (a, б) Discharge/charge curves at a cycling current density of 0.1 A/g; (в) dependences of specific capacitance on the cycle number at a cycling current of 0.1 A/g; (г) rate characteristics.

На рис. 4 представлено результати електрохімічних випробувань зразків CoTiO_3 , отриманих без додавання H_2O_2 . З наведених даних видно, що ємнісні, циклічні та швидкісні характеристики зразків CoTiO_3 залежать від температури відпалу. Розрядна крива першого циклу зразка СТО-600

(рис. 4 а) має декілька різних за протяжністю майданчиків за розрядних напруг $\sim 1,7$ В, $\sim 1,51$ В, $\sim 0,5$ В та нижче 0,2 В. Натомість зарядна крива містить лише дві відносно плоскі ділянки за напруг до 0,5 та $\sim 1,7$ –2,5 В та дві похилі ділянки в інтервалі напруг 0,5–1,7 В та вище 2,5 В. Розрядна та

зарядна ємності першого циклу становлять відповідно 801 та 436 мАгод/г, що відповідає кулонівській ефективності (КЕ) 54,5%. Висока незворотність на першому циклі пояснюється розкладанням електроліту та утворенням твердої електролітної плівки (ТЕП) на поверхні розділення електрод/електроліт [23]. Починаючи з другого циклу, розрядна крива сильно змінюється і на ній можна виділити тільки два умовних майданчики на ділянках напруг 1,6–2,1 В та нижче 0,5 В. Із циклуванням протяжність цих ділянок поступово зменшується разом із відповідним зниженням питомої ємності, а на більш пізніх циклах розряд/зарядні профілі набувають форми суцільних похилих ліній.

Розряд/зарядні криві першого циклу зразка СТО-800 (рис. 4 б) мають дещо інший вигляд порівняно зі зразком СТО-600. Розрядна гілка має три майданчики за напруг $\sim 1,4$, $\sim 0,4$ та нижче з $0,2$ В, яким на зарядній кривій відповідають відносно пласкі ділянки з напругою до $0,5$ та $2\text{--}2,5$ В. За подальшого циклування пласкі ділянки розрядної напруги також поступово зменшуються, а криві набувають вигляду похилих ліній. Як і у попередньому випадку низька КЕ першого циклу 43,5% (ємності розряду та заряду становлять відповідно 759 та 330 мАгод/г) зумовлена процесом розкладання електроліту та формування ТЕП.

Порівняння отриманих розряд/зарядних кривих із результатами вольтамперних досліджень, представлених у літературі [23, 27], дозволяє ідентифікувати основні електрохімічні процеси у системі. Так, катодні майданчики за напруги понад 1 В та анодний майданчик в області 2 В належать до окисно/відновної пари $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ у CoTiO_3 .

Окрім цього катодний процес за напруги $\sim 1,6$ В може бути пов'язаний з окисненням титану у фазі рутилу, який, за даними РФА, присутній у зразках. Майданчики, присутні на розряд/зарядних кривих за напруги нижче 0,5 В відповідають процесам окиснення/відновлення в парі $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0$.

Вплив температури відпалу на величину питомої ємності та її стабільність при циклуванні показано на рис. 4 в. Після значних втрат на першому циклі питома ємність зразка СТО-800 стабілізуються на 10–20 циклах на рівні ~ 190 мАгод/г і за подальшого циклування навіть збільшується до 218 мАгод/г на 190-му циклі. Водночас для зразка СТО-600 є характерним постійне зниження ємності впродовж всього циклування. Причини такої поведінки зразків можуть бути пов'язані з відмінностями у питомій поверхні та розмірах частинок, а також їхньою різною кристалічністю та структурною впорядкованістю, які визначають спроможність цих матеріалів до утворення в процесі циклування упорядкованих нанокристалічних фаз, здатних до стабільного циклування. Менші розміри частинок та більша питома поверхня зразка СТО-600 сприяють отриманню вищої питомої ємності на початку циклування, але не до кінця сформована кристалічна структура призводить до низької стабільності питомої ємності.

Таку ж поведінку спостерігаємо і під час швидкісних випробувань, результати яких представлено на рис. 4 г. Зразок СТО-600 демонструє низьку стійкість до підвищених розрядних струмів порівняно зі зразком СТО-800. Максимальне зниження розрядної ємності зразка СТО-800 спостерігаємо в інтервалі густин струму $0,1\text{--}3$ А/г,

за яких питома ємність зменшується зі 190 до 93 мАгод/г. За подальшого збільшення густини струму до 5 А/г ємність знижується до 86 мАгод/г, що відповідає 45,3% збереження ємності. При зменшенні розрядного

струму до 0,1 А/г питома ємність повністю відновлюється, що вказує на високу стабільність зазначеного зразка навіть за умов підвищених струмів розряду.

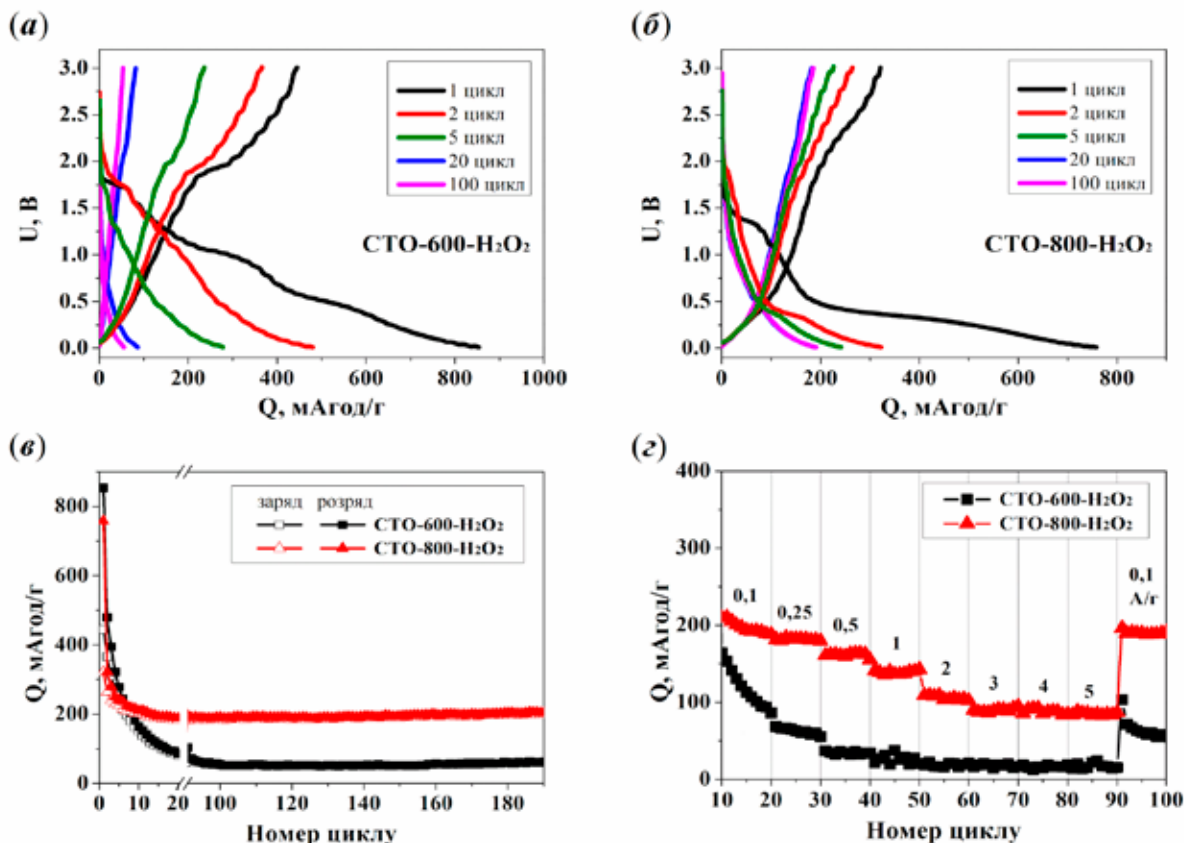


Рис. 5. Циклувальні характеристики зразків CoTiO_3 , отриманих із додаванням H_2O_2 в елементах із літійєвим анодом. (а, б) Розряд/зарядні криві за густини струму циклування 0,1 А/г; (в) залежності питомої ємності від номера циклу за струму циклування 0,1 А/г; (г) швидкісні характеристики

Fig. 5. Cycling characteristics of CoTiO_3 samples obtained with the addition of H_2O_2 in cells with lithium anode. (a, б) Discharge/charge curves at a cycling current density of 0.1 А/g; (в) dependences of specific capacitance on the cycle number at a cycling current of 0.1 А/g; (г) rate characteristics.

Аналогічні електрохімічні дослідження було проведено і для зразків CoTiO_3 , синтезованих із додаванням перекису водню.

Відповідні результати представлено на рис. 5. На відміну від результатів, наведених у роботі [23], у нашому випадку дода-

вання перекису водню майже не вплинуло на величину питомої ємності та її залежність від номера циклу та густини струму розряду. За характером розряд/зарядних кривих ці зразки CoTiO_3 є подібними до отриманих без перекису водню за тих же температур відпалу (рис. 5 а, б). Для зразка $\text{СТО-600-H}_2\text{O}_2$ помітний більш широкий майданчик за напруги 1,7 В, що пов'язана з літійованням рутилу, вміст якого, згідно з наведеними вище розрахунками, є вдвічі вищим порівняно зі зразками, отриманими без перекису водню. Зразок $\text{СТО-800-H}_2\text{O}_2$ демонструє стабільну питому ємність, яка становить 202 мАгод/г на 190-му циклі при циклуванні струмом 0,1 А/г, а за швидкісних випробувань збереження ємності за максимального струму 5 А/г становить 45,5% (рис. 5в, г). Таким чином, основним фактором, що визначає циклувальні характеристики CoTiO_3 , залишається температура відпалу, а введення перекису водню на проміжній стадії синтезу практично не впливає на кінцеву циклувальну спроможність активного матеріалу.

Дослідження в натрієвих елементах проводили за схемою, схожою до застосованої у літєвих комірках, яка включала циклування за сталої густини струму 0,1 А/г та швидкісні випробування за ступінчастої зміни розрядного струму від 0,1 до 1 А/г (по 10 циклів на кожну густину струму). На рис. 6 а, б представлено розряд/зарядні криві 1, 2, 5, 20 та 60 циклів для зразків CoTiO_3 , синтезованих за присутності H_2O_2 . При циклуванні CoTiO_3 в натрієвих комірках інтеркаляція/деінтеркаляція натрію відбувається за досить низької напруги (нижче 1,5 В), що як і в літєвій системі зумовлює значну незворотну ємність на пер-

шому циклі за рахунок розкладання електроліту та формування ТЕП [22]. Питомі ємності розряду та заряду першого циклу становлять 443 та 199 мАгод/г для зразка $\text{СТО-600-H}_2\text{O}_2$ та 167 та 64 мАгод/г для зразка $\text{СТО-800-H}_2\text{O}_2$, що відповідає КЕ 44,9% та 38,2% відповідно. В обох випадках розрядні криві першого циклу мають пласкі ділянки за напруг $\sim 1,25$ В та нижче 0,3 В, яким на зарядній кривій відповідають майданчики за напруг $\sim 0,85$ та ~ 2 В. Ці ділянки поєднуються похилою лінією. Протяжність пласких ділянок розрядної та зарядної кривих поступово зменшується на наступних циклах. Аналогічно до літєвої системи, у цьому випадку електрохімічна реакція зумовлена процесами відновлення та окиснення $\text{Co}^0/\text{Co}^{2+}$ та $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ відповідно при розрядженні та зарядженні [20, 22, 26]. Наявність ділянок із плавною зміною напруги пояснюється взаємним підтримуючим ефектом біметалевого окиснення. Поки один іон металу окислюється, фаза іншого металу залишається незмінною, забезпечуючи структурну цілісність активного матеріалу та утворюючи таким чином самопідтримувану мережу за рахунок безперервності окисно-відновного процесу. Напруга основних електрохімічних процесів на кривих розряду/заряду за величиною можуть суттєво не збігатися для однакових матеріалів, отриманих різними методами, оскільки різниця у їхньому складі, поверхневих та структурних характеристиках може зумовлювати значні поляризаційні процеси [20].

Залежності, представлені на рис. 6 в, демонструють зміну питомої ємності від номера циклу за сталої густини струму 0,1 А/г. Ємність зразка $\text{СТО-600-H}_2\text{O}_2$ при

циклуванні має тенденцію до поступового зменшення, особливо на перших 20-ти циклах. Водночас питома ємність зразка $\text{STO-800-H}_2\text{O}_2$ після різкого зменшення на другому циклі демонструє деяке зростання і на 100 циклі складає 94 мАгод/г порівняно з 78 мАгод/г на другому. Зразок $\text{STO-800-H}_2\text{O}_2$ також має кращі швидкісні характеристики (рис. 6 з), хоча різниця між зразками $\text{STO-600-H}_2\text{O}_2$ та $\text{STO-800-H}_2\text{O}_2$ за цим

показником не є такою значною, як при циклуванні в літєвій системі. При збільшенні розрядного струму від 0,1 до 1 А/г питома ємність зразка $\text{STO-800-H}_2\text{O}_2$ знижується від 92 до 67 мАгод/г відповідно. Це відповідає збереженню ємності 72,8%, що є достатньо близьким до значення, отриманого у літєвій системі за ідентичного струму, яке становить 75,8%.

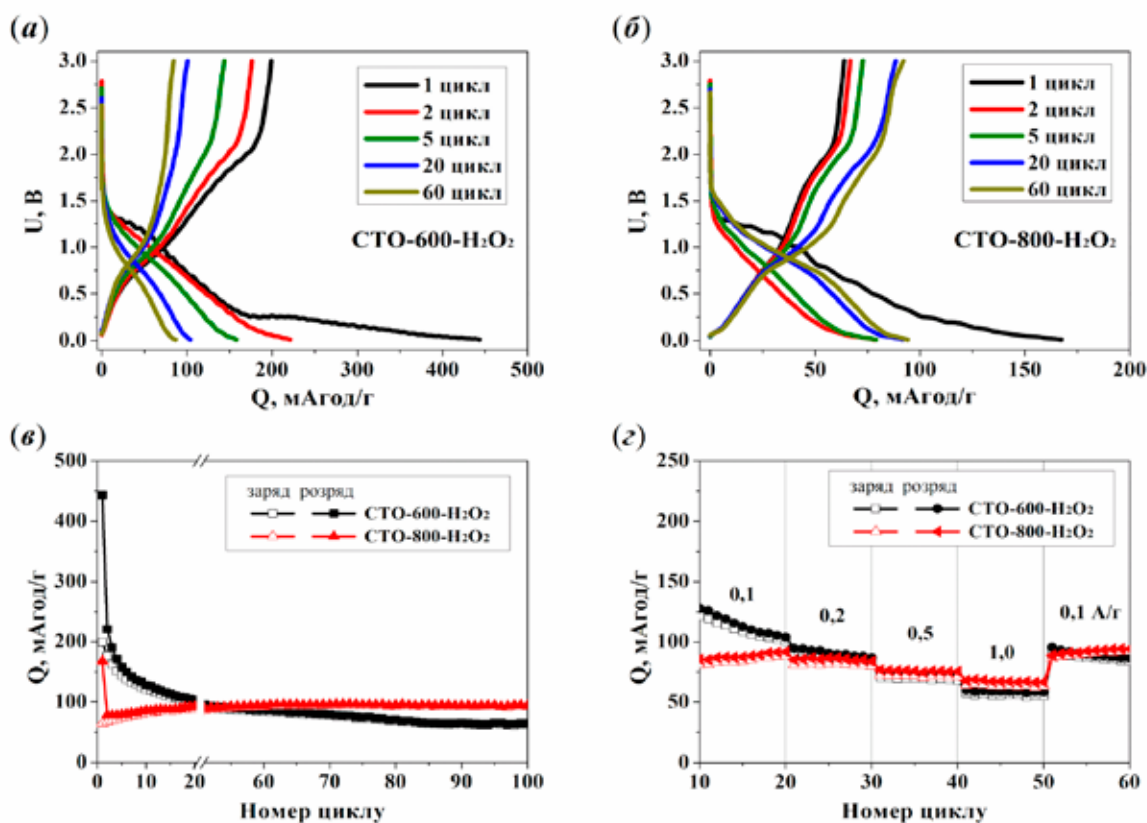


Рис. 6. Циклувальні характеристики зразків CoTiO_3 , отриманих із додаванням H_2O_2 в елементах із натрієвим анодом. (а, б) Розряд/зарядні криві за густини струму циклування 0,1 А/г; (в) залежності питомої ємності від номера циклу за струму циклування 0,1 А/г; (з) швидкісні характеристики

Fig. 6. Cycling characteristics of CoTiO_3 samples obtained with the addition of H_2O_2 in cells with sodium anode. (a, б) Discharge/charge curves at a cycling current density of 0.1 A/g; (в) dependences of specific capacitance on the cycle number at a cycling current of 0.1 A/g; (з) rate characteristics.

Аналогічні електрохімічні випробування було проведено для серії зразків CoTiO_3 , отриманих без додавання H_2O_2 . Відповідні результати представлено на рис. 7. За характером кривих розрядження/зарядження ці зразки подібні до отриманих за присутності H_2O_2 . Також зберігаються ті ж самі тенденції у зміні питомої ємності за сталої густини струму циклування 0,1 А/г (рис. 7в) та розряді різними густинами

струму (рис. 7 з). Це підтверджує те, що у нашому випадку додавання перекису водню під час синтезу практично не впливає на функціональні характеристики отриманих перовськітів CoTiO_3 , а більш важливою є температура відпалу, яка дозволяє сформувати структуру матеріалу, що забезпечує стабільні електрохімічні характеристики як у натрій-, так і літій-іонних системах.

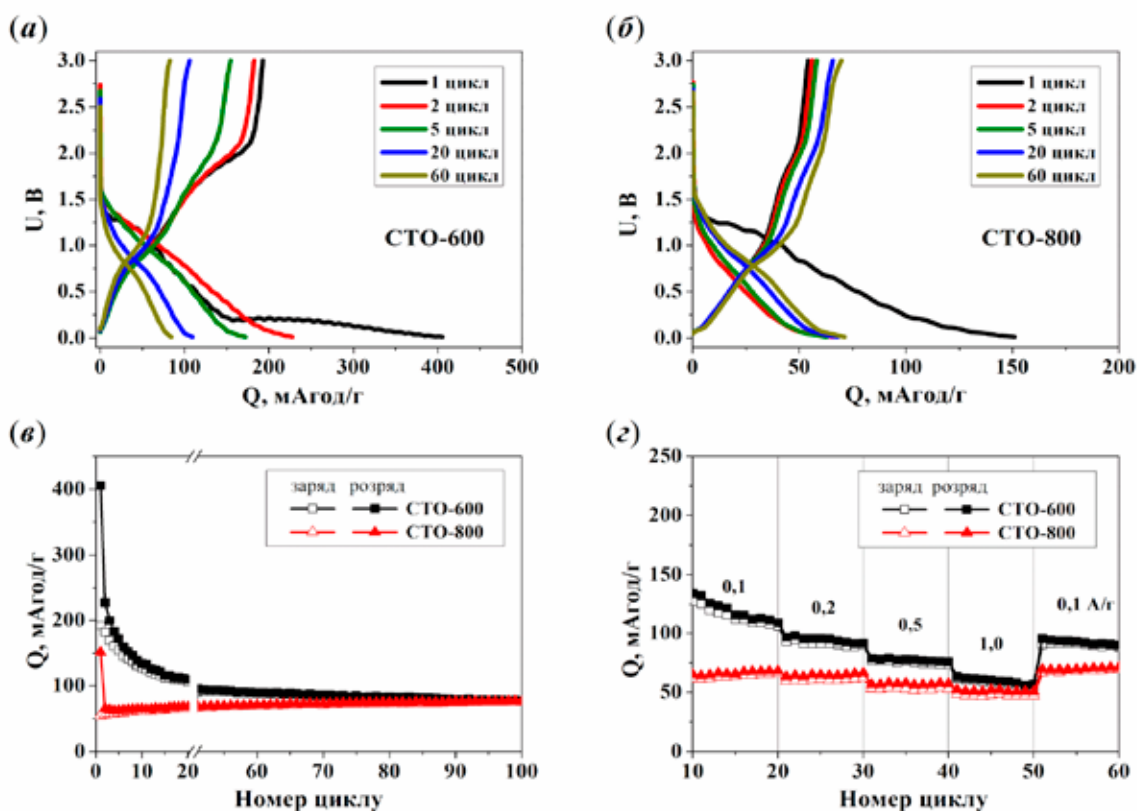


Рис. 7. Циклувальні характеристики зразків CoTiO_3 , отриманих без додавання H_2O_2 в елементах із натрієвим анодом. (а, б) Розряд/зарядні криві за густини струму циклування 0,1 А/г; (в) залежності питомої ємності від номера циклу за струму циклування 0,1 А/г; (з) швидкісні характеристики

Fig. 7. Cycling characteristics of CoTiO_3 samples obtained without the addition of H_2O_2 in cells with sodium anode. (a, б) Discharge/charge curves at a cycling current density of 0.1 A/g; (в) dependences of specific capacitance on the cycle number at a cycling current of 0.1 A/g; (з) rate characteristics.

Порівнюючи отримані електрохімічні характеристики CoTiO_3 в двох електрохімічних системах, слід відмітити значну різницю у питомих ємностях, які у натрієвій системі практично вдвічі нижчі, ніж у літєвій. Це передусім пов'язано з більшим розміром іона Na^+ ($\text{Na}^+ \approx 1,02 \text{ \AA}$, $\text{Li}^+ \approx 0,76 \text{ \AA}$), що значно ускладнює його інтеркаляцію в кристалічну решітку та обмежує кількість доступних активних центрів. Крім цього, дифузія Na^+ у твердому тілі є повільнішою, що погіршує кінетику електрохімічних процесів та збільшує поляризацію. У сукупності це призводить до нижчої оборотної ємності та гіршої реалізації електрохімічних характеристик матеріалу. В цьому плані синтез матеріалів із регульованими структурними, поверхневими та морфологічними характеристиками є дієвим шляхом для більш повної реалізації потенціалу CoTiO_3 як анодного матеріалу для металіонних систем.

ВИСНОВКИ. Біметалічні оксиди CoTiO_3 зі структурою перовськіту було синтезовано методом самовільного гідролізу без та в присутності перекису водню з подальшим термічним відпалом на повітрі та досліджено як анодні матеріали для літій- та натрій-іонних акумуляторів. Фізико-хімічні характеристики отриманих оксидних матеріалів досліджено методами термогравіметричного та рентгенофазового аналізу, сканувальної електронної мікроскопії та порометрії. Встановлено, що утворення кристалічної фази перовськіту відбувається за температури від $500 \text{ }^\circ\text{C}$ і вище. Підвищення температури відпалу з 400 до $800 \text{ }^\circ\text{C}$ супроводжується збільшенням розміру частинок від ~ 50 до $200\text{--}400 \text{ нм}$ та підвищенням кристалічності.

Електрохімічні характеристики зразків перовськітів, відпалених за температур $600 \text{ }^\circ\text{C}$ (СТО-600) та $800 \text{ }^\circ\text{C}$ (СТО-800), досліджено методом гальваностатичного циклування в напівелементах із літєвим і натрієвим протиелектродами. У літій-іонній системі зразок СТО-800 демонструє високу стабільність питомої ємності на рівні $\sim 200 \text{ мАгод/г}$ за струму циклування $0,1 \text{ А/г}$ та відмінні швидкісні характеристики з розрядною питомою ємністю 86 мАгод/г за струму 5 А/г . Зазначені характеристики суттєво перевищують показники зразка СТО-600, що свідчить про позитивний вплив підвищеної кристалічності на електрохімічну поведінку матеріалу, зокрема на стабільність та кінетику інтеркаляції/деінтеркаляції літію.

Загальні тенденції в електрохімічній поведінці зразків CoTiO_3 у натрій-іонній системі загалом є подібними до літій-іонної, але отримані при цьому питомі ємності є практично вдвічі меншими. Для зразка, відпаленого за температури $800 \text{ }^\circ\text{C}$, спостерігаємо швидку стабілізацію питомої ємності, яка зростає від 78 мАгод/г на 2 циклі до 94 мАгод/г на 100 циклі за струму циклування $0,1 \text{ А/г}$. При цьому вплив температури відпалу на швидкісні характеристики в натрій-іонній системі є менш вираженим. Введення перекису водню на проміжній стадії синтезу практично не впливає на електрохімічну поведінку зразків CoTiO_3 , відпалених за відповідних температур як у літій-іонній, так і натрій-іонній системах.

Отримані результати свідчать, що підвищення кристалічності CoTiO_3 сприяє формуванню в процесі циклування більш впорядкованих нанокристалічних доменів, у межах яких ефективніше протікають

процеси інтеркаляції/деінтеркаляції іонів. Отже, цілеспрямоване керування структурними параметрами перовскітів є ефективним шляхом оптимізації їхніх електрохімічних характеристик.

ДЕТАЛІЗАЦІЯ ВКЛАДУ АВТОРІВ У ПІДГОТОВКУ РУКОПІСУ:

Ю. В. Шматок: проведення експерименту, оброблення даних, візуалізація, написання оригінального тексту;


Н. І. Глоба: концептуалізація, методологія, рецензування та редагування;

Т. В. Лісничка: проведення експерименту;

К. Д. Першина: рецензування та редагування, наукове керівництво.

Усі автори ознайомилися з результатами дослідження та схвалили остаточну версію статті.

КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ. Автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів.

 **ФІНАНСУВАННЯ.** Роботу виконано за підтримки НАН України в рамках науково-дослідних робіт відомчого замовлення Відділення хімії НАН України «Фізико-хімічні засади обмінних реакцій у літій- та натрій-іонних джерелах струму», реєстраційний номер 0120U000158 та «Стратегія створення електродних матеріалів для літій- та натрій-іонних джерел струму з використанням розтоплених флюсових композицій», реєстраційний номер 0122U200365.

SYNTHESIS, PHYSICO-CHEMICAL AND ELECTROCHEMICAL CHARACTERISTICS OF CoTiO_3 PEROVSKITES AS ANODE MATERIALS FOR LITHIUM- AND SODIUM-ION BATTERIES.

Yu.V. Shmatok*, **N.I., Globa,**
T.V. Lisnycha, K.D. Pershina

*V.I. Vernadsky Institute
of General and Inorganic Chemistry
of the National Academy of Sciences of Ukraine,
32/34 Acad. Palladina Ave., 03142 Kyiv, Ukraine
e-mail: yu.shmatok@gmail.com

In the work, a bimetallic cobalt-titanium oxide CoTiO_3 with a perovskite structure was synthesized by a simple method of spontaneous hydrolysis with subsequent thermal annealing. The influence of the presence of hydrogen peroxide during synthesis and annealing temperature on the phase composition, structural, morphological and surface characteristics of the obtained materials was studied using X-ray phase analysis, scanning electron microscopy and porometry. It was shown that the formation of the crystalline phase of perovskite CoTiO_3 occurs at annealing temperatures of 500 °C and above. Increasing the annealing temperature from 400 to 800 °C leads to particle enlargement from ~50 nm to 200–400 nm and a concomitant increase in crystallinity. The electrochemical properties of CoTiO_3 were studied by galvanostatic cycling in half-cells with lithium and sodium anodes in the voltage range of 0.01–3 V and current densities from 0.1 to 5 A/g. It was found that the increase in crystallinity of CoTiO_3 due to an increase in the annealing temperature to 800 °C has a positive effect on the stability of

the specific capacity, improves the rate characteristics and reduces the number of activation charge-discharge cycles. In lithium-ion cells, the maximum specific capacity of CoTiO₃, which reaches 218 mAh/g after 190 cycles at a current density of 0.1 A/g, and the best stability during cycling and discharge at high current densities are characteristic of samples annealed at a temperature of 800 °C. The specific capacity of CoTiO₃ in the sodium-ion system is almost 2 times lower and is less dependent on the annealing temperature. It is shown that the nature of the alkali metal cation significantly affects the capacitive and kinetic characteristics of CoTiO₃, respectively, the better electrochemical properties of CoTiO₃ in the lithium system are associated with a higher diffusion ability and smaller kinetic limitations of the Li⁺ cation compared to the larger Na⁺ cation.

Keywords: CoTiO₃, perovskite structure, anode material, lithium-ion battery, sodium-ion battery.

ЛІТЕРАТУРА

- Nzereogu P.U., Omah A.D., Ezema F.I., Iwuoha E.I., Nwanya A.C. Anode materials for lithium-ion batteries: A review. *Appl. Surf. Sci. Adv.* 2022. **9**. P. 100233. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2022.100233>
- Cheng H., Shapter J.G., Li Y., Gao G. Recent progress of advanced anode materials of lithium-ion batteries. *J. Energy Chem.* 2021. **57**. P. 451–468. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.08.056>
- Perveen T., Siddiq M., Shahzad N., Ihsan R., Ahmad A., Shahzad M.I. Prospects in anode materials for sodium ion batteries-A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2020. **119**. P. 109549. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109549>
- Fang L., Bahlawane N., Sun W., Pan H., Xu B.B., Yan M., Jiang Y. Conversion-alloying anode materials for sodium ion batteries. *Small.* 2021. **17**(37). P. 2101137. <https://doi.org/10.1002/smll.202101137>
- Zhai H., Xia B.Y., Park H.S. Ti-based electrode materials for electrochemical sodium ion storage and removal. *J. Mater. Chem. A.* 2019. **7**. P. 22163–22188. <https://doi.org/10.1039/C9TA06713B>
- Brown Z.L., Smith S., Obrovac M.N. Mixed Transition Metal Titanate and Vanadate Negative Electrode Materials for Na-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* 2015. **162**. P. A15–A20. <https://doi.org/10.1149/2.0171501jes>
- Madian M., Giebel L., Klose M., Jaumann T., Uhlemann M., Gebert A., Oswald S., Ismail N., Eychmüller A., Eckert J. Self-Organized TiO₂/CoO Nanotubes as Potential Anode Materials for Lithium Ion Batteries, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2015. **3**. P. 909–919. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b00026>
- Xu W., Cui X., Xie Z., Dietrich G., Wang Y. Integrated Co₃O₄/TiO₂ Composite Hollow Polyhedrons Prepared via Cation-exchange Metal-Organic Framework for Superior Lithium-ion Batteries. *Electrochim. Acta.* 2016. **222**. P. 1021–1028. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.11.071>
- Ding H., Zhang X.K., Fan J.Q., Zhan X.Q., Xie L., Shi D., Jiang T., Tsai F.C. MOF-Templated Synthesis of Co₃O₄@TiO₂ Hollow Dodecahedrons for High-Storage-Density Lithium-Ion Batteries. *ACS Omega.* 2019. **4**. P. 13241–13249. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b01405>
- Tong X., Zeng M., Li J., Liu Z. Porous Co₃O₄@TiO₂ core-shell nanofibers as advanced anodes for lithium ion batteries. *J. Alloys Compd.* 2017. **723**(5). P. 129–138. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.06.209>
- Zhang J., Shen J., Wang T., Zhang H., Wei C., Zhang K., Yue Y. TiO₂-B nanoribbons anchored with NiO nanosheets as hybrid anode

- materials for rechargeable Lithium Ion Batteries. *CrystEngComm*. 2015. **17**(7). P. 1710–1715.
<https://doi.org/10.1039/C4CE01719F>
12. Li Z., Wang X., Jiang Y., Wang Y., Han Y., Zheng Q., Feng X., Wang Y., Chen F., Li Z., Sun C. Interface regulation strategy in constructing NiO@TiO₂ heterostructure with enhanced surface reaction dynamics for robust lithium-ion storage. *J. Alloys Compd.* 2025. **1031**. P. 181081.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2025.181081>
 13. Cao F.F., Wu X.L., Xin S., Guo Y.G., Wan L.J. Facile synthesis of mesoporous TiO₂-C nanosphere as an improved anode material for superior high rate 1.5 V rechargeable Li ion batteries containing LiFePO₄-C cathode. *J. Phys. Chem. C*. 2010. **114**. P. 10308–10313.
<https://doi.org/10.1021/jp103218u>
 14. Madian M., Ummethala R., Osama Abo E.I., Naga A.O., Ismail N., Rummeli M.H., Eychmüller A., Giebeler L. Ternary CNTs@TiO₂/CoO Nanotube Composites: Improved Anode Materials for High Performance Lithium Ion Batteries. *Materials*. 2017. **10**. P. 678.
<https://doi.org/10.3390/ma10060678>
 15. Chen Z., Gao Y., Zhang Q., Li L., Ma P., Xing B., Cao J., Sun G., Bala H., Zhang C., Zhang Z. TiO₂/NiO/reduced graphene oxide nanocomposites as anode materials for high-performance lithium ion batteries. *J. Alloys Compd.* 2019. **774**. P. 873–878.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.010>
 16. Xu J., Ding W., Zhao W., Zhao W., Hong Z., Huang F. In situ growth enabling ideal graphene encapsulation upon mesocrystalline MTiO₃ (M= Ni, Co, Fe) nanorods for stable lithium storage. *ACS Energy Lett.* 2017. **2**(3). P. 659–663.
<https://doi.org/10.1021/acscenergylett.7b00018>
 17. Ghaemifar S., Rahimi-Nasrabadi M., Pourmasud S., Eghbali-Arani M., Behpour M., Sobhani-Nasab A. Preparation and characterization of MnTiO₃, FeTiO₃, and CoTiO₃ nanoparticles and investigation various applications: a review. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2020. **31**(9). P. 6511–6524.
<https://doi.org/10.1007/s10854-020-03241-w>
 18. Majumder T., Das D., Majumder S.B. Investigations on the electrochemical characteristics of electrophoretically deposited NiTiO₃ negative electrode for lithium-ion rechargeable cells. *J. Phys. Chem. Solids*. 2021. **158**. P. 110239
<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2021.110239>
 19. Yang G., Yan W., Wang J., Yang H. Fabrication and characterization of CoTiO₃ nanofibers by sol-gel assisted electrospinning. *Mater. Lett.* 2014. **122**. P. 117–120.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.01.177>
 20. Ouyang B., Chen T., Qin R., Liu P., Fan X., Wang J., Liu W., Liu K. Bimetal-organic-framework derived CoTiO₃/C hexagonal micro-prisms as high-performance anode materials for metal ion batteries. *Mater. Chem. Front.* 2021. **5**(15). P. 5760–5768.
<https://doi.org/10.1039/D1QM00530H>
 21. Kalubarme R.S., Inamdar A.I., Bhanghe D.S., Im H., Gosavi S.W., Park C.J. Nickel-titanium oxide as a novel anode material for rechargeable sodium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A*. 2016. **4**. P. 17419–17430.
<https://doi.org/10.1039/C6TA07306A>
 22. Tang Y., Wu L., Xiao L., Wen D., Guo Q., Liang W. Porous CoTiO₃ microbars as super rate and long life anodes for sodium ion batteries. *Ceram. Int.* 2018. **44**(15). P. 18025–18031.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.004>
 23. Wang X., Cheng W., Hu J., Su Y., Kong X., Uemura S., Kusunose T., Feng Q. Lithium Ion Battery Anode of Mesocrystalline Co-TiO₃/TiO₂ Nanocomposite with Extremely Enhanced Capacity. *ACS Appl. Energy Mater.* 2021. **4**(12). P.13646–13656.
<https://doi.org/10.1021/acsaem.1c02337>
 24. Liu S.Y., Fan C.Y., Wang H.C., Zhang J.P., Wu X.L. Electrochemically In-Situ Formation of Stable Ti-Based Skeleton for Improved Li-Storage Properties: Case Study of Porous CoTiO₃ Nanofibers. *Chem. Eur. J.* 2017. **23**(36). P. 8712–8718.
<https://doi.org/10.1002/chem.201700984>
 25. Sun M., Sheng X., Li S., Cui Z., Li T., Zhang Q.,

- Xie F., Wang Y. Construction of porous Co-TiO₃ microrods with enhanced performance as lithium-ion battery anode. *J. Alloys Compd.* 2022. **926**. P. 166809.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.166809>
26. Huang Z.D., Zhang T.T., Lu H., Yang J., Bai L., Chen Y., Yang X.S., Liu R.Q., Lin X.J., Li Y., Li P., Liu X., Feng X.M., Ma Y.W. Bimetal-organic-framework derived CoTiO₃ mesoporous micro-prisms anode for superior stable power sodium ion batteries. *Sci. China Mater.* 2018. **61**(8). P. 1057–1066.
<https://doi.org/10.1007/s40843-017-9225-5>
 27. Li T., Yu G., Song M., Zhang Q., Li Y., Bai X. Facile synthesis of Nb-Doped CoTiO₃ hexagonal micropisms as Promising Anode materials for Lithium-ion batteries. *Inorganics.* 2022. **11**(1). P. 10.
<https://doi.org/10.3390/inorganics11010010>
 28. Li T., Song M., Zhang Q., Li Y., Yu G., Bai X. Engineering of metal-organic framework-derived CoTiO₃ micro-prisms for lithium-ion batteries. *Molecules.* 2024. **30**(1). P. 34.
<https://doi.org/10.3390/molecules30010034>
 29. Zhou X., Liu D., Bu H., Deng L., Liu H., Yuan P., Du P., Song H. XRD-based quantitative analysis of clay minerals using reference intensity ratios, mineral intensity factors, Rietveld, and full pattern summation methods: A critical review. *Solid Earth Sci.* 2018. **3**(1). P. 16–29.
<https://doi.org/10.1016/j.sesci.2017.12.002>
 30. Li M.W., Gao X.M., Hou Y.L., Wang C.Y. Characterization of CoTiO₃ nanocrystallites prepared by homogeneous precipitation method. *J. Nano-Electron. Phys.* 2023. **5**(3). P. 03022.
<http://essuir.sumdu.edu.ua/handle/123456789/31954>
- ### REFERENCES
1. Nzereogu P.U., Omah A.D., Ezema F.I., Iwuoha E.I., Nwanya A.C. Anode materials for lithium-ion batteries: A review. *Appl. Surf. Sci. Adv.* 2022. **9**: 100233.
<https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2022.100233>
 2. Cheng H., Shapter J.G., Li Y., Gao G. Recent progress of advanced anode materials of lithium-ion batteries. *J. Energy Chem.* 2021. **57**: 451–468.
<https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.08.056>
 3. Perveen T., Siddiq M., Shahzad N., Ihsan R., Ahmad A., Shahzad M.I. Prospects in anode materials for sodium ion batteries-A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2020. **119**: 109549.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109549>
 4. Fang L., Bahlawane N., Sun W., Pan H., Xu B.B., Yan M., Jiang Y. Conversion-alloying anode materials for sodium ion batteries. *Small.* 2021. **17**(37): 2101137.
<https://doi.org/10.1002/smll.202101137>
 5. Zhai H., Xia B.Y., Park H.S. Ti-based electrode materials for electrochemical sodium ion storage and removal. *J. Mater. Chem. A.* 2019. **7**: 22163–22188.
<https://doi.org/10.1039/C9TA06713B>
 6. Brown Z.L., Smith S., Obrovac M.N. Mixed Transition Metal Titanate and Vanadate Negative Electrode Materials for Na-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* 2015. **162**: A15–A20.
<https://doi.org/10.1149/2.0171501jes>
 7. Madian M., Giebler L., Klose M., Jaumann T., Uhlemann M., Gebert A., Oswald S., Ismail N., Eychmüller A., Eckert J. Self-Organized TiO₂/CoO Nanotubes as Potential Anode Materials for Lithium Ion Batteries, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2015. **3**: 909–919.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b00026>
 8. Xu W., Cui X., Xie Z., Dietrich G., Wang Y. Integrated Co₃O₄/TiO₂ Composite Hollow Polyhedrons Prepared via Cation-exchange Metal-Organic Framework for Superior Lithium-ion Batteries. *Electrochim. Acta.* 2016. **222**: 1021–1028.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.11.071>
 9. Ding H., Zhang X.K., Fan J.Q., Zhan X.Q., Xie L., Shi D., Jiang T., Tsai F.C. MOF-Templated Synthesis of Co₃O₄@TiO₂ Hollow Dodecahedrons for High-Storage-Density Lithium-Ion Batteries. *ACS Omega.* 2019. **4**: 13241–13249.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.9b01405>
 10. Tong X., Zeng M., Li J., Liu Z. Porous Co₃O₄@

- TiO₂ core-shell nanofibers as advanced anodes for lithium ion batteries. *J. Alloys Compd.* 2017. **723**(5): 129–138.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.06.209>
11. Zhang J., Shen J., Wang T., Zhang H., Wei C., Zhang K., Yue Y. TiO₂-B nanoribbons anchored with NiO nanosheets as hybrid anode materials for rechargeable Lithium Ion Batteries. *CrystEngComm.* 2015. **17**(7): 1710–1715.
<https://doi.org/10.1039/C4CE01719F>
 12. Li Z., Wang X., Jiang Y., Wang Y., Han Y., Zheng Q., Feng X., Wang Y., Chen F., Li Z., Sun C. Interface regulation strategy in constructing NiO@TiO₂ heterostructure with enhanced surface reaction dynamics for robust lithium-ion storage. *J. Alloys Compd.* 2025. **1031**: 181081.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2025.181081>
 13. Cao F.F., Wu X.L., Xin S., Guo Y.G., Wan L.J. Facile synthesis of mesoporous TiO₂-C nanosphere as an improved anode material for superior high rate 1.5 V rechargeable Li ion batteries containing LiFePO₄-C cathode. *J. Phys. Chem. C.* 2010. **114**: 10308–10313.
<https://doi.org/10.1021/jp103218u>
 14. Madian M., Ummethala R., Osama Abo E.I., Naga A.O., Ismail N., Rummeli M.H., Eychmüller A., Giebeler L. Ternary CNTs@TiO₂/CoO Nanotube Composites: Improved Anode Materials for High Performance Lithium Ion Batteries. *Materials.* 2017. **10**: 678.
<https://doi.org/10.3390/ma10060678>
 15. Chen Z., Gao Y., Zhang Q., Li L., Ma P., Xing B., Cao J., Sun G., Bala H., Zhang C., Zhang Z. TiO₂/NiO/reduced graphene oxide nanocomposites as anode materials for high-performance lithium ion batteries. *J. Alloys Compd.* 2019. **774**: 873–878.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.010>
 16. Xu J., Ding W., Zhao W., Zhao W., Hong Z., Huang F. In situ growth enabling ideal graphene encapsulation upon mesocrystalline MTiO₃ (M= Ni, Co, Fe) nanorods for stable lithium storage. *ACS Energy Lett.* 2017. **2**(3): 659–663.
<https://doi.org/10.1021/acseenergylett.7b00018>
 17. Ghaemifar S., Rahimi-Nasrabadi M., Pourmasud S., Eghbali-Arani M., Behpour M., Sobhani-Nasab A. Preparation and characterization of MnTiO₃, FeTiO₃, and CoTiO₃ nanoparticles and investigation various applications: a review. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2020. **31**(9): 6511–6524.
<https://doi.org/10.1007/s10854-020-03241-w>
 18. Majumder T., Das D., Majumder S.B. Investigations on the electrochemical characteristics of electrophoretically deposited NiTiO₃ negative electrode for lithium-ion rechargeable cells. *J. Phys. Chem. Solids.* 2021. **158**: 110239
<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2021.110239>
 19. Yang G., Yan W., Wang J., Yang H. Fabrication and characterization of CoTiO₃ nanofibers by sol-gel assisted electrospinning. *Mater. Lett.* 2014. **122**: 117–120.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.01.177>
 20. Ouyang B., Chen T., Qin R., Liu P., Fan X., Wang J., Liu W., Liu K. Bimetal-organic-framework derived CoTiO₃/C hexagonal micro-prisms as high-performance anode materials for metal ion batteries. *Mater. Chem. Front.* 2021. **5**(15): 5760–5768.
<https://doi.org/10.1039/D1QM00530H>
 21. Kalubarme R.S., Inamdar A.I., Bhange D.S., Im H., Gosavi S.W., Park C.J. Nickel-titanium oxide as a novel anode material for rechargeable sodium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A.* 2016. **4**: 17419–17430.
<https://doi.org/10.1039/C6TA07306A>
 22. Tang Y., Wu L., Xiao L., Wen D., Guo Q., Liang W. Porous CoTiO₃ microbars as super rate and long life anodes for sodium ion batteries. *Ceram. Int.* 2018. **44**(15): 18025–18031.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.004>
 23. Wang X., Cheng W., Hu J., Su Y., Kong X., Uemura S., Kusunose T., Feng Q. Lithium Ion Battery Anode of Mesocrystalline CoTiO₃/TiO₂ Nanocomposite with Extremely Enhanced Capacity. *ACS Appl. Energy Mater.* 2021. **4**(12) 13646–13656.
<https://doi.org/10.1021/acsaem.1c02337>
 24. Liu S.Y., Fan C.Y., Wang H.C., Zhang J.P., Wu

- X.L. Electrochemically In-Situ Formation of Stable Ti-Based Skeleton for Improved Li-Storage Properties: Case Study of Porous CoTiO₃ Nanofibers. *Chem. Eur. J.* 2017. **23**(36): 8712–8718.
<https://doi.org/10.1002/chem.201700984>
25. Sun M., Sheng X., Li S., Cui Z., Li T., Zhang Q., Xie F., Wang Y. Construction of porous CoTiO₃ microrods with enhanced performance as lithium-ion battery anode. *J. Alloys Compd.* 2022. **926**: 166809.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.166809>
26. Huang Z.D., Zhang T.T., Lu H., Yang J., Bai L., Chen Y., Yang X.S., Liu R.Q., Lin X.J., Li Y., Li P., Liu X., Feng X.M., Ma Y.W. Bimetal-organic-framework derived CoTiO₃ mesoporous micro-prisms anode for superior stable power sodium ion batteries. *Sci. China Mater.* 2018. **61**(8): 1057–1066.
<https://doi.org/10.1007/s40843-017-9225-5>
27. Li T., Yu G., Song M., Zhang Q., Li Y., Bai X. Facile synthesis of Nb-Doped CoTiO₃ hexagonal micropisms as Promising Anode materials for Lithium-ion batteries. *Inorganics.* 2022. **11**(1): 10.
<https://doi.org/10.3390/inorganics11010010>
28. Li T., Song M., Zhang Q., Li Y., Yu G., Bai X. Engineering of metal-organic framework-derived CoTiO₃ micro-prisms for lithium-ion batteries. *Molecules.* 2024. **30**(1): 34.
<https://doi.org/10.3390/molecules30010034>
29. Zhou X., Liu D., Bu H., Deng L., Liu H., Yuan P., Du P., Song H. XRD-based quantitative analysis of clay minerals using reference intensity ratios, mineral intensity factors, Rietveld, and full pattern summation methods: A critical review. *Solid Earth Sci.* 2018. **3**(1): 16–29.
<https://doi.org/10.1016/j.sesci.2017.12.002>
30. Li M.W., Gao X.M., Hou Y.L., Wang C.Y. Characterization of CoTiO₃ nanocrystallites prepared by homogeneous precipitation method. *J. Nano-Electron. Phys.* 2023. **5**(3): 03022.
<http://essuir.sumdu.edu.ua/handle/123456789/31954>

ДОДАТКОВІ МАТЕРІАЛИ



Рис. S1. Порошки, отримані (а) без та (б) із додаванням H₂O₂, висушені за 100 °С та (в) після відпалу

Fig. S1. Powders obtained (a) without and (b) with the addition of H₂O₂ dried at 100 °C and (c) after subsequent annealing.

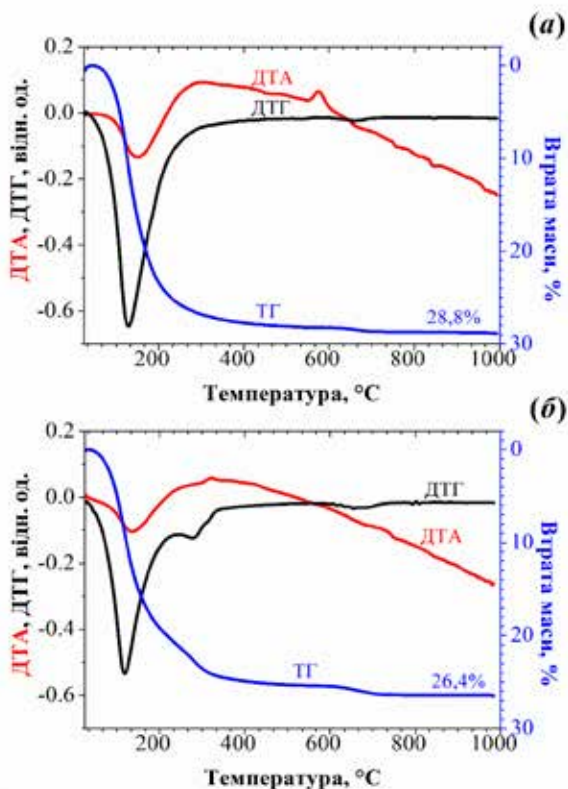


Рис. S2. Результати термогравіметричного аналізу бінарних сумішей осадів Ti та Co, отриманих (а) без та (б) за присутності H_2O_2

Fig. S2. Thermogravimetric analysis of binary mixtures of Ti and Co precipitates obtained (a) without and (b) with the addition of H_2O_2 .

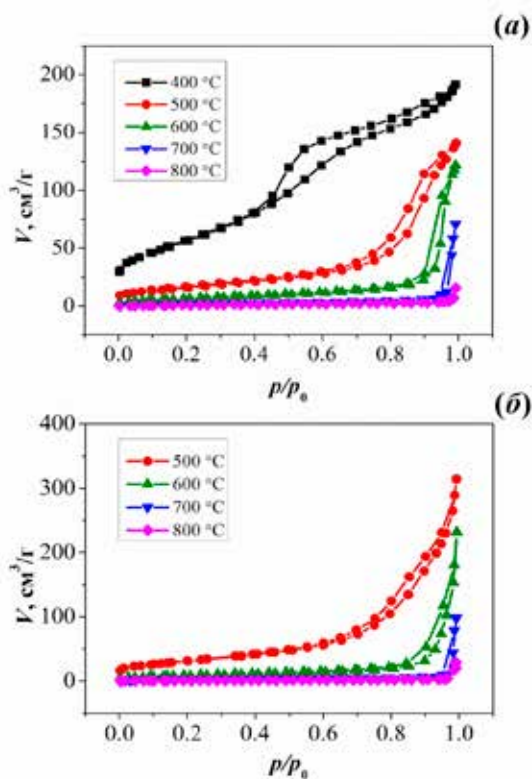


Рис. S3. Ізотерми адсорбції/десорбції азоту для зразків $CoTiO_3$, отриманих (а) без H_2O_2 та (б) за присутності H_2O_2

Fig. S3. Nitrogen adsorption/desorption isotherms for $CoTiO_3$ samples obtained (a) without and (b) in the presence of H_2O_2 .

Стаття надійшла: 25.03.2026.

Статтю прийнято до друку: 07.05.2026.

Статтю опубліковано: 25.05.2026.