

УДК 541.64546.3-31

## ОБРАЗОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ПРИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКЕ КОМПОНЕНТОВ

© 2023 г. Т. М. Зима<sup>1, 2, \*</sup>, А. В. Ухина<sup>1</sup>, Н. Ф. Уваров<sup>1, 2</sup>

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

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

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

Поступила в редакцию 14.03.2023 г.

После доработки 08.09.2023 г.

Принята к публикации 08.09.2023 г.

Наноструктурированные композиты на основе  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  в форме микросфер, состоящих из хаотично собранных призмоподобных частиц, получены при гидротермальной обработке ксерогелей  $\text{TiO}_2$  в водных растворах  $\text{LiOH}$  с последующим прокаливанием продуктов реакции при  $t \geq 550^\circ\text{C}$ . Показано, что фазовый состав микросфер, образующихся в процессе гидротермального синтеза, соответствует  $\alpha\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ . По данным элементного анализа, титан и кислород неравномерно распределяются в микросферах. Последовательное прокалывание микросфер при  $t \leq 750^\circ\text{C}$  приводит сначала к фазовой трансформации  $\alpha\text{-Li}_2\text{TiO}_3 \rightarrow \beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ , затем к образованию наноструктурированной шпинели  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  или композитов ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{TiO}_2$ ,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ ) на ее основе. При этом прокаленные при  $750^\circ\text{C}$  микросферы  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  наряду с основной кристаллической фазой содержат примесные рентгеноаморфные фазы  $\text{TiO}_2$  (анатаз) и  $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ , нерегистрируемые методом рентгенофазового анализа.

**Ключевые слова:** наноструктурированные материалы,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , спонтанная кристаллизация, фазовый переход  $\alpha\text{-Li}_2\text{TiO}_3 \rightarrow \beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$

**DOI:** 10.31857/S0002337X23090178, **EDN:** ABFWTG

### ВВЕДЕНИЕ

Литий-титановая шпинель ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , ЛТО) в качестве анодного материала перезаряжаемых литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) и композиты на ее основе ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{TiO}_2$ ,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ ) привлекают внимание многих исследователей [1, 2]. Такие материалы характеризуются превосходной структурной стабильностью в ходе циклирования, низкой деформацией и относительно низким значением электродного потенциала. Эти свойства позволяют использовать их в качестве наиболее перспективных и безопасных анодных материалов с длительным сроком службы. Однако ЛТО имеет низкие значения электронной и литий-ионной проводимости, что приводит к снижению рабочего тока и существенно ограничивает возможности коммерциализации материала.

С целью повышения электрохимических характеристик ЛТО легируют катионами различных

металлов [3, 4], модифицируют поверхность углеродом и другими элементами [5, 6], контролируют размер частиц [7]. Наряду с традиционными подходами, направленными на улучшение электронной и ионной проводимости материала, в последние годы много внимания уделяется получению  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  в виде высоко окристаллизованных наноструктур с неординарной морфологией [8–11]. Такие наноструктурированные материалы характеризуются большим соотношением площади поверхности к объему, высокой удельной поверхностью, активностью, превосходной термической стабильностью.

Так, авторы [9] сообщают о синтезе иерархических полых микросфер  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , состоящих из зигзагообразных ультратонких наноллистов при использовании в качестве исходных реагентов  $\text{TiO}_2$  (анатаз) и водного раствора  $\text{LiOH}$ . Благодаря уникальной морфологии полученный материал де-

монстрирует высокую емкость (139 мА ч/г при скорости разряда 10С), сохраняя ее на уровне 94% после 1000 циклов заряда–разряда. В работе [10] сообщается, что наноструктурированную шпинель  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  подобной морфологии можно получить в результате гидротермальной обработки тетраизопророксида титана в водном растворе  $\text{LiOH}$  с последующей сушкой и прокаливанием образующихся осадков при  $500^\circ\text{C}$ . Однако высокая стоимость металлоорганических соединений, используемых в качестве источников титана, и загрязнение окружающей среды органическими растворителями препятствуют масштабному производству материала таким способом.

С целью увеличения контактной поверхности между активным материалом и электролитом исследуют композиты  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{M}$  ( $\text{M} = \text{Ag}, \text{Au}, \text{TiO}_2, \text{Li}_2\text{TiO}_3$  и др.) [12–17]. В недавно опубликованных работах [16, 17] показано, что двухфазные композитные материалы  $\text{LTO}/\text{TiO}_2$  и  $\text{LTO}/\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  проявляют улучшенные электрохимические свойства. Отмечается, что образование фаз  $\text{TiO}_2$  и  $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  при получении высокодисперсных неструктурированных порошков  $\text{LTO}$  приводит к повышению стабильности структуры и увеличению скорости заряда–разряда активного материала.

Целью настоящей работы был синтез наноструктурированной шпинели  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  и композитов на ее основе, образующихся в результате спонтанной кристаллизации при гидротермальной обработке компонентов, а также исследование их фазового состава и структурно-морфологических свойств.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов были использованы: ксерогель  $\text{TiO}_2$ , предварительно синтезированный электрохимическим золь–гель-методом, 30%-ная перекись водорода ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , ТУ 2611-003-25665344-2008) и моногидрат гидроксида лития ( $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , марка ЛГО-3, ГОСТ 8595-83).

В типичной процедуре  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  растворяли в 25 мл дистиллированной воды, затем в полученный раствор добавляли 2 мл  $\text{H}_2\text{O}_2$  и ксерогель  $\text{TiO}_2$  в количестве, соответствующем массовому соотношению  $\text{Li} : \text{Ti} = 4 : 5$  или  $4.5 : 5$ . Смесь перемешивали до образования прозрачного раствора желтого цвета. Полученные растворы переносили в стальные автоклавы с тефлоновыми ячейками, нагревали их до  $180^\circ\text{C}$  и выдерживали при этой температуре в течение 24 ч. После завершения гидротермальной реакции осадки отделяли, про-

мывали дистиллированной водой, сушили на воздухе при  $80^\circ\text{C}$  в течение 12 ч, затем прокаливали при  $550$  и  $750^\circ\text{C}$  в течение 4 ч.

Фазовый состав осадков изучали с помощью рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре D8 Advance с монохроматическим излучением  $\text{CuK}\alpha$ . Уточнение параметров кристаллической решетки проводили методом Ритвельда.

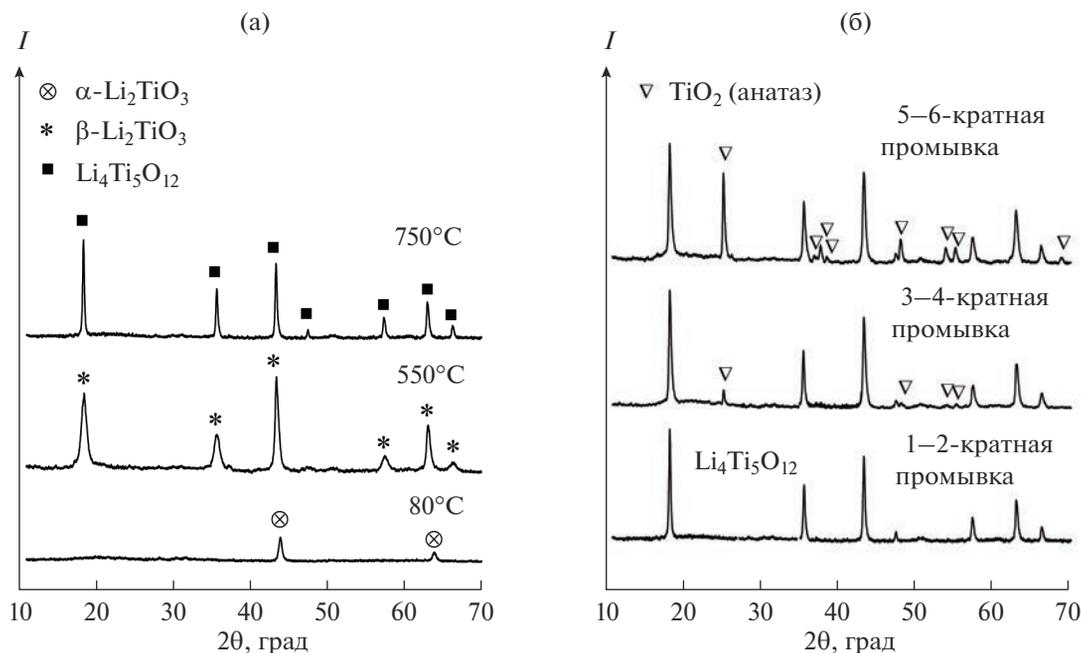
Для записи КР-спектров использовали спектрометр комбинационного рассеяния RFS100/SS, оснащенный Nd:YAG-лазером ( $\lambda = 1064$  нм).

Морфологию и микроструктуру образцов исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) с помощью микроскопов Hitachi TM1000 и ThemisZ. Построение карт распределения элементов проводили в HAADF-STEM-режиме с использованием энергодисперсионного спектрометра рентгеновского характеристического излучения.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены дифрактограммы порошков, полученных при массовом отношении  $\text{Li} : \text{Ti} = 4 : 5$ . Фазовый состав высушенных осадков, образующихся в результате гидротермальной реакции, соответствует метастабильному кубическому титанату лития ( $\alpha\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ , JCPDS, карта № 03-1024) (рис. 1а). Рефлексы прокаленного при  $550^\circ\text{C}$  порошка соответствуют смеси двух соединений: моноклинного титаната лития ( $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ , JCPDS, карта № 33-0831) и литий-титановой шпинели ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , JCPDS, карта № 49-0207) (рис. 1а). Точное определение соотношения фаз  $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  и  $\text{LTO}$  в прокаленных при  $550^\circ\text{C}$  порошках весьма затруднительно из-за очень близкого расположения рефлексов и малого размера кристаллов. Однако расчеты, сделанные с помощью метода Ритвельда, показывают, что прокаленные при  $550^\circ\text{C}$  образцы содержат ~46 мас. %  $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  и ~54 мас. %  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . Данные по параметрам решетки, размеру кристаллитов и соотношению фаз в этих образцах приведены в табл. 1. Фазовый состав прокаленного при  $750^\circ\text{C}$  порошка соответствует чистой фазе  $\text{LTO}$  или смеси двух фаз:  $\text{LTO}$  и  $\text{TiO}_2$  (рис. 1б). Интенсивность рефлексов  $\text{TiO}_2$  повышается с увеличением количества промывок осадка, образующегося в результате гидротермальной реакции (см. рис. 1б).

На рис. 2 приведены дифрактограммы порошков, полученных при массовом отношении  $\text{Li} : \text{Ti} = 4.5 : 5$ . В этом случае рефлексы на дифрактограмме высушенного образца также соответству-



**Рис. 1.** Дифрактограммы порошков при массовом отношении  $\text{Li} : \text{Ti} = 4 : 5$  после термообработки (а); прокаленных при  $750^\circ\text{C}$  с различным количеством промывок образующегося осадка (б).

ют чистой фазе  $\alpha\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  (JCPDS, № 3-1024). После прокаливания порошка при  $550^\circ\text{C}$  рефлексы соответствуют смеси двух фаз:  $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  (JCPDS, № 33-0831) и LTO (JCPDS, № 49-0207). Однако, согласно расчетам, сделанным с помощью метода Ритвельда, такие образцы содержат уже  $\sim 62$  мас. %  $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  и  $\sim 38$  мас. % LTO. После прокаливания при  $750^\circ\text{C}$  соотношение компонентов меняется (табл. 2), размер кристаллитов обеих фаз,  $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  и LTO, заметно возрастает.

Для более глубокого понимания связи между кристаллической структурой и фазовым составом образующихся композитов полученные порошки

были исследованы методом КР-спектроскопии. На рис. 3 приведены КР-спектры прокаленных при  $750^\circ\text{C}$  образцов LTO и композитов LTO/ $\text{TiO}_2$ , LTO/ $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ . Видно, что в КР-спектре LTO наблюдаются три интенсивных полосы при  $671$ ,  $423$  и  $231$   $\text{cm}^{-1}$  и пять полос с более низкой интенсивностью при  $751$ ,  $510$ ,  $344$ ,  $264$  и  $146$   $\text{cm}^{-1}$ . В КР-спектре композита LTO/ $\text{TiO}_2$  можно выделить четыре узких полосы при  $426$ ,  $264$ ,  $195$  и  $173$   $\text{cm}^{-1}$  и две более широких с максимумами при  $\sim 880$  и  $\sim 605$   $\text{cm}^{-1}$ . В КР-спектре композита LTO/ $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  наблюдаются четыре интенсивных полосы с мак-

**Таблица 1.** Характеристики порошка, полученного при отношении  $\text{Li} : \text{Ti} = 4 : 5$

Фаза	$t$ , $^\circ\text{C}$	$a$ , $\text{Å}$	$b$ , $\text{Å}$	$c$ , $\text{Å}$	$\beta$ , град	Размер кристаллитов, нм	$C$ , мас. %
$\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$	550	5.0820(15)	8.8511(18)	9.7475(10)	99.82(15)	$21.3 \pm 0.8$	45.79
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$		8.3773(12)	—	—	—	$21.0 \pm 0.6$	54.21
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	750	8.3667(8)	—	—	—	$89.1 \pm 1.6$	100
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ $\text{TiO}_2$	750	8.3632(10)	—	—	—	$96.3 \pm 1.6$	94.43 5.57

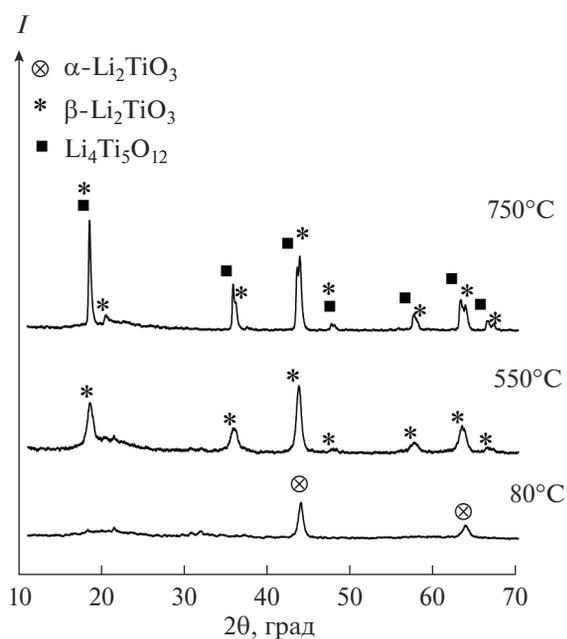


Рис. 2. Дифрактограммы порошка при массовом отношении Li : Ti = 4.5 : 5.

симумами при 656, 418, 401, 231  $\text{см}^{-1}$  и четыре более слабых при 565, 347, 301 и 292  $\text{см}^{-1}$ .

Согласно ранее опубликованным данным [18], КР-спектр ЛТО содержит пять характеристических полос, относящихся к колебательным модам  $A_{1g} + E_g + 3F_{2g}$ , при 751, 671, 423, 344 и 231  $\text{см}^{-1}$ . Наиболее интенсивные полосы при 671, 423 и 231  $\text{см}^{-1}$  относятся к симметричным валентным колебаниям  $\nu_s(\text{Ti}-\text{O})$ , асимметричным валентным колебаниям  $\nu_{as}(\text{Li}-\text{O})$  и деформационным колебаниям  $\delta(\text{Ti}-\text{O})$  соответственно. Появление дополнительных полос в КР-спектре ЛТО при 510, 264 и 146  $\text{см}^{-1}$  может быть связано с присутствием в образце примесных фаз  $\text{TiO}_2$  (анатаз) и

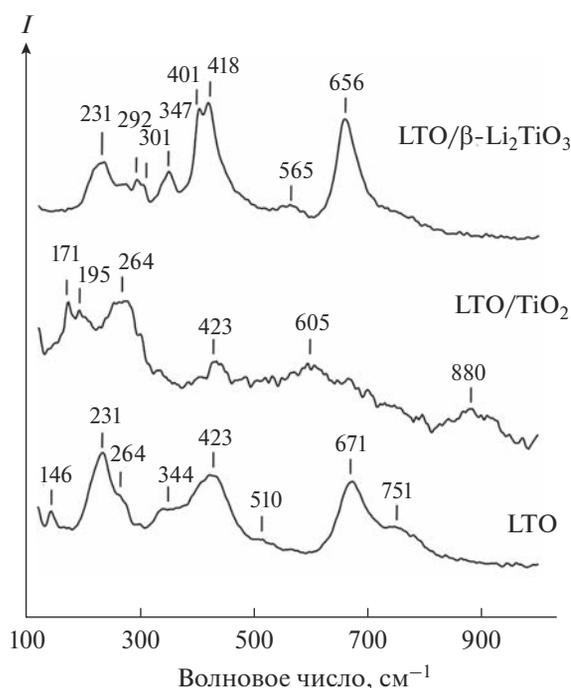


Рис. 3. КР-спектры прокаленных при 750°C порошков.

$\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ , которые, по-видимому, не регистрируются методом РФА (см. рис. 1а).

В КР-спектре тетрагональной структуры анатаза  $\text{TiO}_2$  регистрируются полосы, соответствующие колебательным модам  $A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g$ , при 635, 515, 395, 195 и 146  $\text{см}^{-1}$  [18]. Среди них, по мнению авторов [18], особое место занимает полоса при 146  $\text{см}^{-1}$ . Предполагается, что эта полоса может полностью исчезать, когда ионы  $\text{Li}^+$  входят в решетку  $\text{TiO}_2$ . При этом в результате вхождения  $\text{Li}^+$  в решетку  $\text{TiO}_2$  возможно появление новой полосы с максимумом при  $\sim 165 \text{ см}^{-1}$ . В КР-спектре полученного нами композита ЛТО/ $\text{TiO}_2$  полоса при 146  $\text{см}^{-1}$  не наблюдается (см. рис. 3). При

Таблица 2. Характеристики порошка, полученного при отношении Li : Ti = 4.5 : 5

Фаза	$t, ^\circ\text{C}$	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\beta, \text{град}$	Размер кристаллитов, нм	$C, \text{мас. \%}$
$\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	550	5.0809(12) 8.3843(15)	8.8466(8) —	9.7442(8) —	99.86(6) —	$22.9 \pm 1$ $18.3 \pm 1.2$	68.92 31.08
$\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	750	5.0721(15) 8.3636(12)	8.7866(9) —	9.7688(9) —	99.88(8) —	$98 \pm 8.2$ $172.8 \pm 13.2$	49.89 50.11

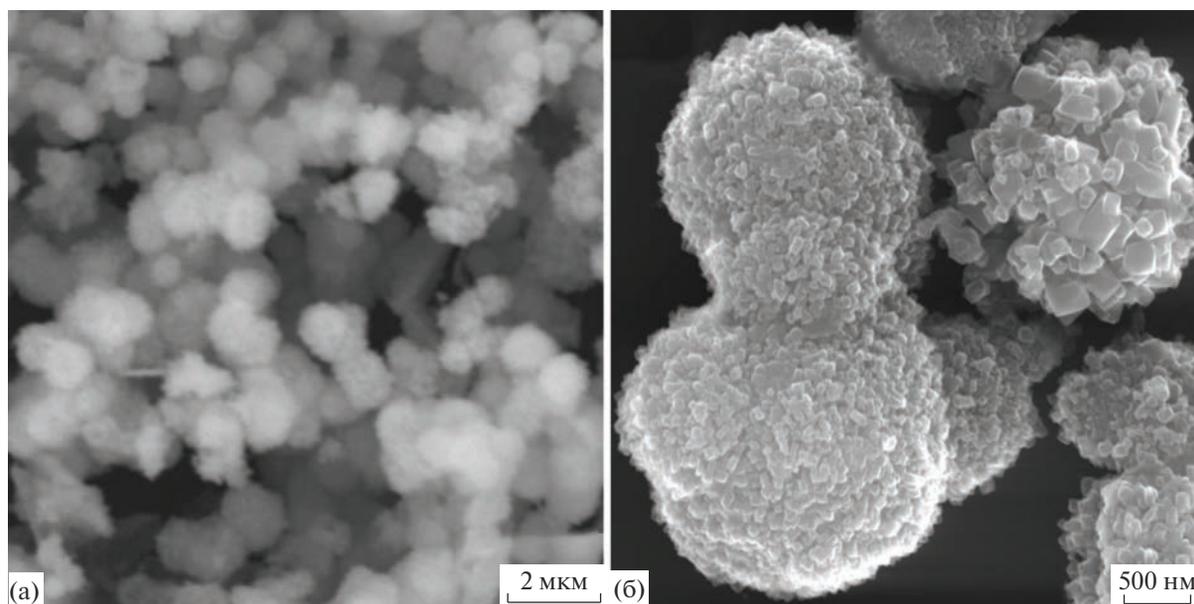


Рис. 4. Типичные СЭМ-изображения продуктов гидротермального синтеза.

этом дополнительная полоса регистрируется при  $171\text{ см}^{-1}$ . Мы предполагаем, что ее появление также связано с вхождением  $\text{Li}^+$  в решетку  $\text{TiO}_2$  и разупорядочением ионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{Ti}^{4+}$  в структуре образующегося композита.

По данным авторов [18], в КР-спектре  $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  присутствуют три характеристические полосы при  $656$ ,  $418$  и  $401\text{ см}^{-1}$  и семь полос с более низкой интенсивностью при  $565$ ,  $483$ ,  $347$ ,  $301$ ,  $292$ ,  $210$  и  $95\text{ см}^{-1}$ . В КР-спектре полученного нами композита  $\text{LTO}/\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  (см. рис. 3) полоса при  $483\text{ см}^{-1}$  не наблюдается. При этом низкоинтенсивная полоса при  $210\text{ см}^{-1}$ , по-видимому, перекрывается более интенсивной полосой при  $231\text{ см}^{-1}$ , которая является характеристической для кристаллической структуры  $\text{LTO}$ .

Таким образом, из данных КР-спектроскопии следует, что в прокаленных при  $750^\circ\text{C}$  порошках, полученных методом гидротермальной обработки ксерогеля  $\text{TiO}_2$  в водном растворе  $\text{LiOH}$ , наряду с  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  образуются  $\text{TiO}_2$  и  $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ . Отсутствие рефлексов примесных фаз  $\text{TiO}_2$  и/или  $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  на дифрактограммах порошка  $\text{LTO}$  (см. рис. 1а) может быть связано с рентгеноаморфной природой этих фаз и/или с более высокой чувствительностью метода КР-спектроскопии по сравнению с методом РФА.

Типичные СЭМ-изображения высушенных при  $80^\circ\text{C}$  продуктов синтеза, полученных при соотношении  $\text{Li} : \text{Ti} = 4 : 5$ , показаны на рис. 4. Видно,

что в результате гидротермальной реакции образуются микросферы диаметром до  $1.5\text{ мкм}$  (рис. 4а). Отдельные сферические образования соединены в более крупные агрегаты. Каждая из микросфер состоит из хаотично собранных призматических наночастиц (рис. 4б). Более детальный анализ изображений с помощью ПЭМ ВР (рис. 5) позволил установить, что микросферы имеют плотную упаковку структурных элементов (рис. 5а), имеющих длину/ширину в диапазоне от  $50$  до  $200\text{ нм}$  при толщине, не превышающей  $30\text{--}50\text{ нм}$ . Хаотичное расположение отдельных наночастиц наблюдается лишь на поверхности микросфер (рис. 5б). По данным элементного анализа, проведенного методом кольцевой визуализации темного поля (НАADF) с помощью ПЭМ, микросферы характеризуются неравномерным распределением титана и кислорода. На карте распределения элементов отчетливо видны нанометровые области с преобладанием одного из них (рис. 5е). При этом интегральное атомное отношение  $\text{O}/\text{Ti} = 1.86$ . Неравномерность распределения элементов может быть обусловлена хаотичным объединением первичных частиц вследствие их высокой поверхностной энергии.

При изменении соотношения исходных компонентов в реакционной смеси морфология образующихся микросфер не меняется. После прокаливания при  $750^\circ\text{C}$  морфология сферических образований также сохраняется, но при этом можно заметить более плотное объединение призматических наночастиц на поверхности.

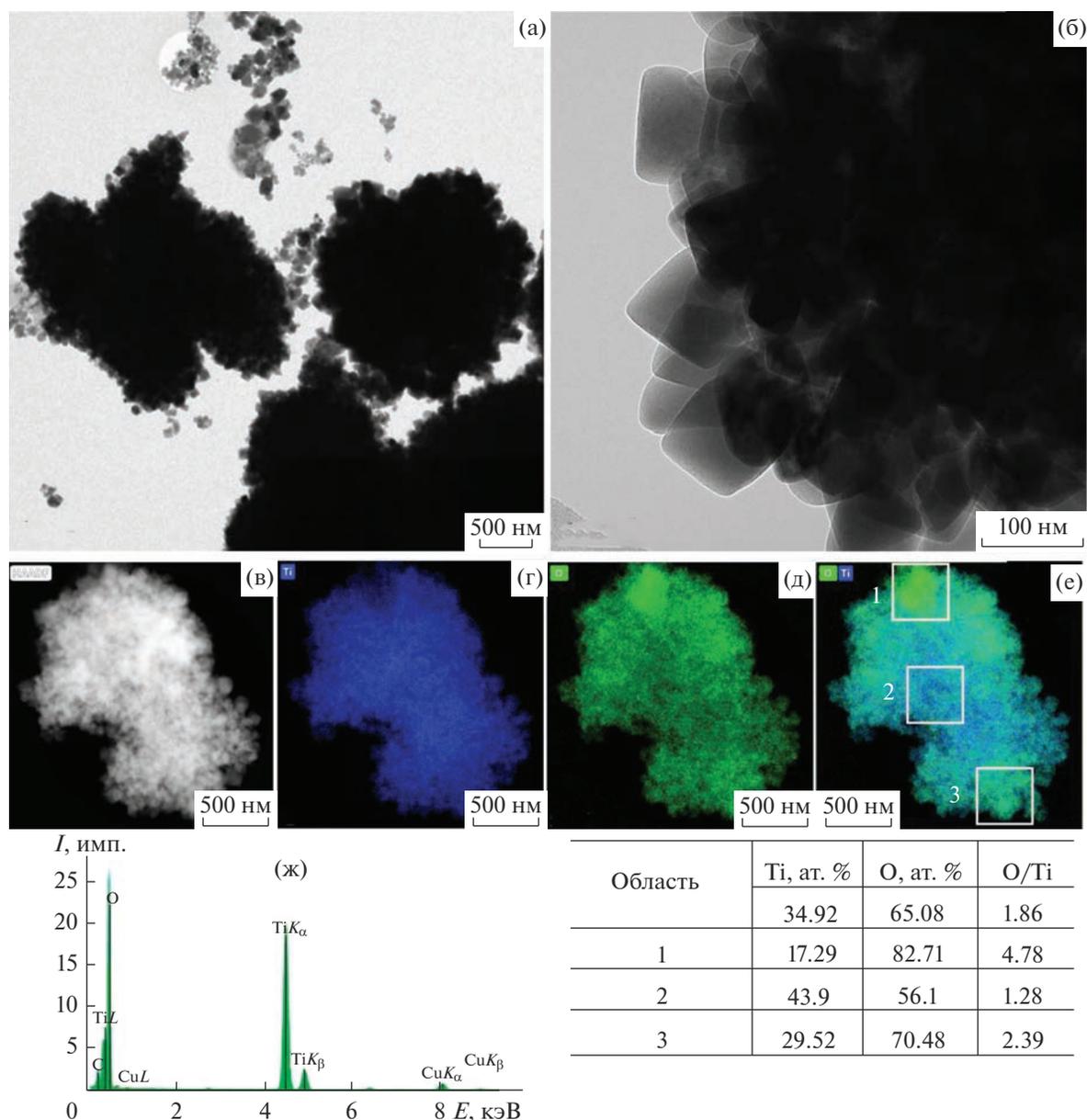


Рис. 5. ПЭМ ВР-изображения продуктов гидротермального синтеза и карты распределения элементов в микросферах.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Микросферы LTO, LTO/TiO<sub>2</sub>, LTO/Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>, состоящие из хаотично собранных призмоподобных наночастиц, получены методом гидротермальной обработки реагентов с последующим прокаливанием продуктов реакции при  $t \geq 550^\circ\text{C}$ . Фазовый состав сферических образований, сформированных при гидротермальном синтезе, соответствует  $\alpha\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ . Микросферы характеризуются неравномерным распределением элементов. Неравномерность распределения титана и кислорода в микросферах может быть обусловлена хаотичным

объединением первичных частиц с высокой поверхностной энергией.

Прокаливание образцов приводит к фазовой трансформации  $\alpha\text{-Li}_2\text{TiO}_3 \rightarrow \beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  и образованию LTO или композитов (LTO/TiO<sub>2</sub>, LTO/ $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ ) на ее основе. При этом микросферы LTO, по данным КР-спектроскопии, содержат примесные рентгеноаморфные фазы TiO<sub>2</sub> (анатаз) и  $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ , нерегистрируемые методом РФА.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yan H., Zhang D., Qilu, Duo X., Sheng X. A Review of Spinel Lithium Titanate (Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>) as Electrode Ma-

- terial for Advanced Energy Storage Devices // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. P. 5870–5895.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.11.002>
2. Wang H., Wang L., Lin J., Yang J., Wu F., Li L., Chen R. Structural and Electrochemical Characteristics of Hierarchical  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  as High-Rate Anode Material for Lithium-Ion Batteries // *Electrochim. Acta.* 2021. V. 368. P. 137470.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137470>
  3. Zhang Q., Verde M.G., Seo J.K., Li X., Meng Y.S. Structural and Electrochemical Properties of Gd-Doped  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  as Anode Material with Improved Rate Capability for Lithium-Ion Batteries // *J. Power Sources.* 2015. V. 280. P. 355–362.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.01.124>
  4. Wu Z.L., Xu G.B., Wei X.L., Yang W. Highly-Crystalline Lanthanide Doped and Carbon Encapsulated  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Nanosheets as an Anode Material for Sodium Ion Batteries with Superior Electrochemical Performance // *Electrochim. Acta.* 2016. V. 207. P. 275–283.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.04.136>
  5. Li Y., Gao H., Yang W. Enhancements of the Structures and Electrochemical Performances of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Electrodes by Doping with Non-Metallic Elements // *Electrochim. Acta.* 2022. V. 409. P. 139993.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.139993>
  6. Ye Z., Zhong F., Chen Y., Zou Z., Jiang C. Unique CNTs-Chained  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Nanoparticles as Excellent High Rate Anode Materials for Li-Ion Capacitors // *Ceram. Int.* 2022. V. 48. P. 20237–20244.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.03.303>
  7. Lim J., Choi E., Mathew V., Kim D., Ahn D., Gim J., Kang S.H., Kim J. Enhanced High-Rate Performance of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Nanoparticles for Rechargeable Li-Ion Batteries // *J. Electrochem. Soc.* 2011. V. 158. № 3. P. A275–A280.  
<https://doi.org/10.1149/1.3527983>
  8. Zhang H., Yun Zhang H., Huang L., Zhou Z., Wang J., Liu H., Wu H. Hierarchical Carambola-Like  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ - $\text{TiO}_2$  Composites as Advanced Anode Materials for Lithium-Ion Batteries // *Electrochim. Acta.* 2016. V. 195. P. 124–133.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.02.092>
  9. Zhu K., Gao H., Hu G., Liu M., Wang H. Scalable Synthesis of Hierarchical Hollow  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Microspheres Assembled by Zigzag-Like Nanosheets for High Rate Lithium-Ion Batteries // *J. Power Sources.* 2017. V. 340. P. 263–272.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.11.074>
  10. Xing L.-L., Huang K.-J., Sheng-Xi Cao S.-X., Pang H. Chestnut Shell-Like  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Hollow Spheres for High-Performance Aqueous Asymmetric Supercapacitors // *Chem. Eng. J.* 2018. V. 332. P. 253–259.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.09.084>
  11. Qin W., Liu H., An J., Wen X. Enhanced Li-Ion Battery Performance of  $\text{TiO}_2$  Nanoparticle-Loaded  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Nanosheet Anode Using Carbon Coated Copper as Current Collector // *J. Power Sources.* 2020. V. 479. P. 229090.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.229090>
  12. Kim J.-G., Shi D., Park M.-S., Jeong G., Heo Y.-U., Seo M., Kim Y.-J., Kim J.H., Dou S.X. Controlled Ag-Driven Superior Rate-Capability of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Anodes for Lithium Rechargeable Batteries // *Nano Res.* 2013. V. 6. P. 365–372.  
<https://doi.org/10.1007/s12274-013-0313-y>
  13. Wang Y., Zhou A., Dai X., Feng L., Li J., Li J. Solid-State Synthesis of Submicron-Sized  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}_2\text{TiO}_3$  Composites with Rich Grain Boundaries for Lithium Ion Batteries // *J. Power Sources.* 2014. V. 266. P. 114–120.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.05.002>
  14. Yan B.-L., Wang J., Jun D., Song Q.-S., Mu W.-N., Yang T., Mao X.-H., Meng W.-W. Improved Electrochemical Performance for Lithium-Ion Dissolving Synthesis of Nanocomposite with Prominent Specific Surface Area // *Electrochim. Acta.* 2022. V. 403. P. 139625.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.139625>
  15. Zhang E., Zhang H. Hydrothermal Synthesis of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ - $\text{TiO}_2$  Composites and  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  and Their Applications in Lithium-Ion Batteries // *Ceram. Int.* 2019. V. 45. P. 7419–7426.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.01.030>
  16. Kozlova A., Uvarov N., Sharafutdinov M., Gerasimov E., Mateyshina Y. In Situ Study of Solid-State Synthesis of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ - $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  and  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ - $\text{TiO}_2$  Composites // *J. Solid State Chem.* 2022. V. 313. P. 123302.  
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123302>
  17. Kozlova A., Uvarov N., Ulihin A. Transport and Electrochemical Properties of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ - $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  and  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ - $\text{TiO}_2$  Composites // *Materials.* 2022. V. 15. P. 6079.  
<https://doi.org/10.3390/ma15176079>
  18. Mukai K., Kato Y., Nakano H. Understanding the Zero-Strain Lithium Insertion Scheme of  $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ : Structural Changes at Atomic Scale Clarified by Raman Spectroscopy // *J. Phys. Chem. C.* 2014. V. 118. P. 2992–2999.  
<https://doi.org/10.1021/jp412196v>