

УДК 544.6:621.355

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТИТАНАТА ЛИТИЯ, ДОПИРОВАННОГО ЭРБИЕМ, В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ПОТЕНЦИАЛОВ

© 2023 г. П. В. Корнев<sup>a, b, \*</sup>, Т. Л. Кулова<sup>a</sup>, А. А. Кузьмина<sup>a</sup>, А. М. Скундин<sup>a, \*\*</sup>, Е. В. Чиркова<sup>a</sup>, Е. С. Кошель<sup>c</sup>, В. М. Климова<sup>d</sup>

<sup>a</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский просп., 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

<sup>b</sup>ОАО “Красноярский завод цветных металлов им. В.Н. Гулидова”, Транспортный проезд, 1г, Красноярск, 660123 Россия

<sup>c</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский просп., 31, Москва, 119991 Россия

<sup>d</sup>АО “Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. академика А.А. Бочвара”, ул. Рогова, 5а, Москва, 123098 Россия

\*e-mail: pas-kornev@rambler.ru

\*\*e-mail: askundin@mail.ru

Поступила в редакцию 20.08.2022 г.

После доработки 21.02.2023 г.

Принята к публикации 25.02.2023 г.

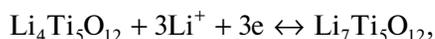
Оценено влияние допирования титаната лития эрбием на возможность обратимого внедрения лития в широком диапазоне потенциалов (от 3.00 до 0.01 В относительно литиевого электрода). Допированный титанат лития был получен высокотемпературным твердофазным синтезом. Установлено, что допирование эрбием (так же, как и некоторыми другими лантаноидами) позволяет устойчиво циклировать титанат лития в широком диапазоне потенциалов, причем достигаемая разрядная емкость зависит от содержания допанта и максимальна при содержании 2% эрбия. При разряде в режиме 12 С достигнута удельная емкость 71 мА ч/г, что больше, чем при допировании другими лантаноидами.

**Ключевые слова:** литий-ионный аккумулятор, анод, титанат лития, эрбий, допирование

**DOI:** 10.31857/S0424857023110099, **EDN:** TKFUPQ

### ВВЕДЕНИЕ

Титанат лития  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  рассматривается в настоящее время как перспективный анодный материал литий-ионных аккумуляторов, предназначенных, в частности, для систем возобновляемой энергетики. Обычно токообразующий процесс с участием титаната лития сводится к уравнению



что соответствует теоретической удельной емкости 175 мА ч/г. Эта величина заметно меньше, чем теоретическая удельная емкость графита (372 мА ч/г), что является существенным недостатком титаната лития как электродного материала. Основные достоинства титаната лития связаны с тем, что исходный материал  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  и продукт реакции  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  изоструктурны, их параметры кристаллической решетки одинаковы, что обеспечивает замечательную циклируемость и способность работать в форсированных режимах (до 60 С). Вза-

имная растворимость  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  и  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  очень мала. В результате при не слишком высоких токах нагрузки сосуществуют две несмешивающиеся фазы и на разрядной кривой наблюдается протяженный горизонтальный участок при потенциале 1.55 В относительно литиевого электрода. Обычно титанат лития циклируют в диапазоне потенциалов от 1 до 3 В (иногда от 1.5 до 2.5 В).

При более глубоком восстановлении (до потенциалов, близких к потенциалу литиевого электрода) возможно внедрение не 3, а 5 ионов лития, что увеличивает теоретическую удельную емкость до 292 мА ч/г<sup>1</sup>. Однако при таком глубоком литировании наступают необратимые структурные изменения, связанные с появлением  $\text{Li}_9\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , и емкость электрода быстро снижается при циклировании. Именно поэтому общепринято, что электроды на

<sup>1</sup> В [1] на основании расчетов из первых принципов показано, что стабильной формой является не  $\text{Li}_9\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , а  $\text{Li}_{8.5}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , что соответствует теоретической емкости 262.5 мА ч/г.

основе  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  могут функционировать только в указанном выше интервале потенциалов 1–3 В. В то же время установлено, что электрохимические характеристики титаната лития сильно зависят от условий его синтеза (см., например, [2, 3]), и в некоторых случаях удается получать материал, способный циклироваться в диапазоне потенциалов от 3 до 0.01 В без значительной деградации.

Было установлено также, что допирование титаната лития в определенных случаях способствует некоторому повышению практической разрядной емкости и улучшению циклируемости (снижению деградации при циклировании), в частности именно за счет возможности расширения диапазона циклирования. Этот эффект наблюдался при допировании титаната лития галлием [4, 5], рутением [6, 7], фтором [8, 9], лантаном [9, 10] (в работе [9] описан титанат лития, допированный одновременно фтором и лантаном).

Допирование титаната лития редкоземельными элементами вызывает особый интерес. Очень много исследований было посвящено допированию титаната лития лантаном, однако в этом случае, как правило, не происходит простого замещения атомов титана на атомы лантана, а образуется твердый раствор титаната лантана–лития  $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$  с титанатом лития. Из других редкоземельных допантов можно упомянуть гадолиний [11–13], диспрозий [14, 15], самарий [16, 17], празеодим [18, 19], церий [20–23], неодим [24, 25] и европий [26, 27]. Следует отметить, что во всех упомянутых работах, кроме [27], допированные образцы титаната лития исследовались в диапазоне потенциалов 1–3 В, хотя в некоторых работах докладывалось о достигнутых разрядных емкостях, превышающих теоретическое значение 175 мА ч/г (например, [11, 14, 17, 25, 26]).

В настоящей работе исследовано влияние допирования титаната лития эрбием на его электрохимические характеристики применительно к использованию в литий-ионных аккумуляторах. В литературе допирование титаната лития эрбием не встречается.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

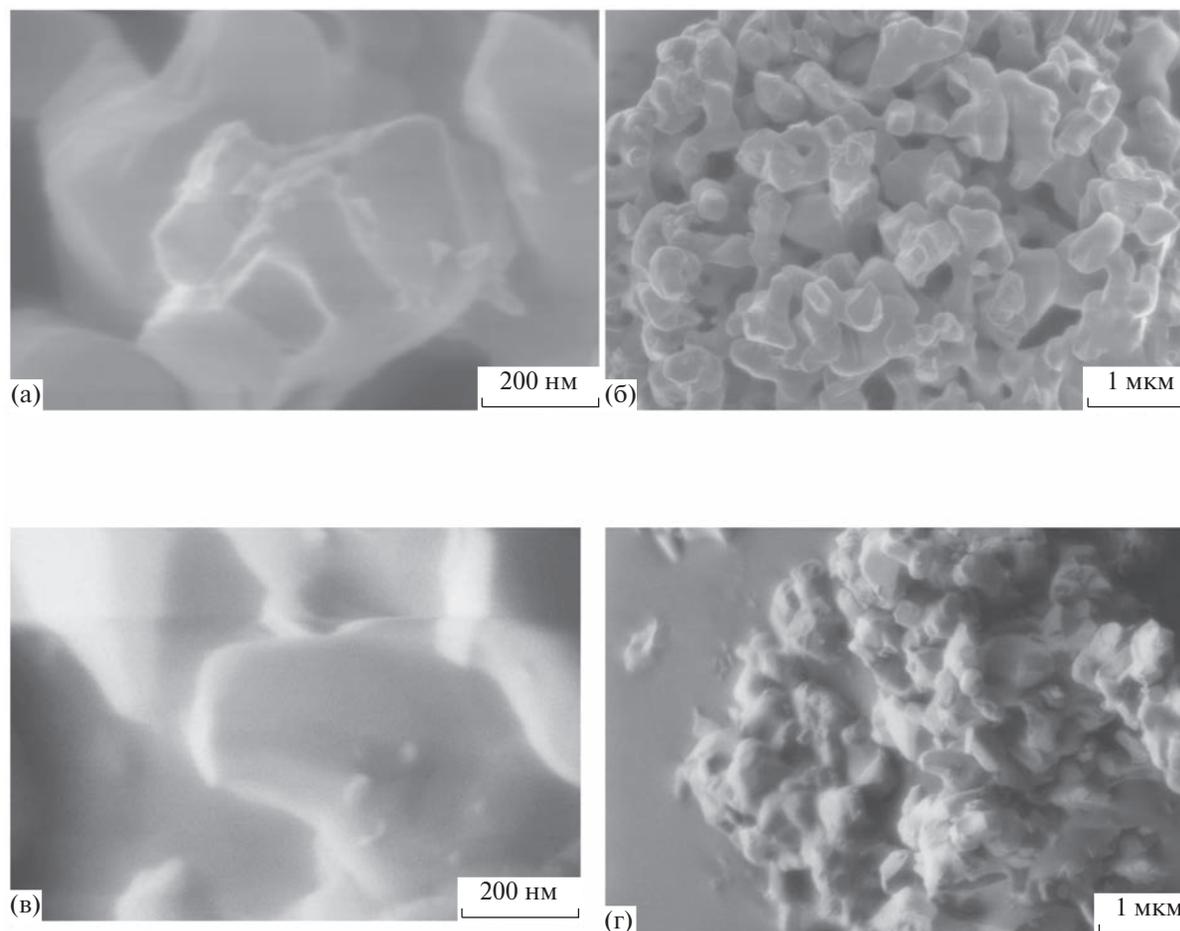
Образцы титаната лития, допированного эрбием, синтезировали из коммерческих реактивов: порошок  $\text{TiO}_2$  (рутил) “ос. ч.” со средним размером частиц 10 нм, карбонат лития ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) “ос. ч.”, оксид эрбия ( $\text{Er}_2\text{O}_3$ ) “ос. ч.” и азотная кислота ( $\text{HNO}_3$ ) “ос. ч.”. Стехиометрическую смесь  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  гомогенизировали на вибрационной дисковой мельнице RS 200 (“Retsch”, ФРГ) в течение 30 мин. Отдельно готовили раствор нитрата эрбия из оксида эрбия и азотной кислоты. Из этого раствора и гомогенизированной смеси  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  готовили пасту, которую отжигали в корундовых лодоч-

ках в электропечи SNOL 6,7/1300 (Россия) при температуре 800°C, скорость нагрева при этом составляла 7°C/мин. Выдержка при температуре 800°C составляла 8 ч. Были приготовлены образцы с содержанием эрбия 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 и 3.0%.

Для исследования морфологии образцов использовали электронный микроскоп Carl Zeiss NVision 40. Фактическое содержание эрбия в образцах определяли методом дугового атомно-эмиссионного анализа с использованием спектрометра высокого разрешения “Гранд” (ВМК-Оптоэлектроника, Россия). Рентгеноструктурный анализ проводили с использованием рентгеновского дифрактометра D8 Advance, Bruker (Германия). Для идентификации фаз использовали базы данных JCPDS-PDF2. Размеры кристаллитов оценивали с помощью программного обеспечения DIFFRAC.EVA и TOPAS 4.2.

Электрохимические характеристики оценивали по гальваностатическим зарядным и разрядным кривым, полученным с использованием автоматизированного зарядно-разрядного измерительно-вычислительного комплекса АЗРИВК-50-10В (ОАО “Бустер”, Россия) в диапазоне плотностей тока от 20 до 3200 мА/г и по циклическим вольтамперометрическим измерениям на потенциостате Р-20Х (Элинс, Россия) со скоростями развертки потенциала от 0.1 до 0.8 мВ/с. Измерения проводили в стандартных герметичных трехэлектродных электрохимических ячейках, содержащих рабочий электрод (допированный эрбием титанат лития), вспомогательный электрод и электрод сравнения, изготовленные из металлического лития, накатанного на подложку из сетки из нержавеющей стали. В качестве электролита использовали 1 М  $\text{LiPF}_6$  в эквиобъемной смеси этиленкарбонат–диэтилкарбонат–диметилкарбонат. Все компоненты электролита были приобретены в компании Aldrich и имели квалификацию “Battery grade”. Содержание воды в электролите, измеренное методом кулонометрического титрования по К. Фишеру (917 Coulometer, Metrohm), не превышало 15 ppm.

Активную массу рабочего электрода готовили смешением 80% допированного титаната лития, 15% сажи (Timcall) и 5% связующего поливинилиденфторида, предварительно растворенного в N-метилпирролидоне. Активную массу гомогенизировали с помощью ультразвукового диспергатора УЗДН-1 в течение 10 мин и наносили на подложку скальпелем. Электроды сушили при температуре 90°C в сушильном шкафу до полного удаления N-метилпирролидона, после чего электроды пресовали усилием 2 т/см<sup>2</sup> и повторно сушили в течение 8 ч в вакууме при температуре 130°C до полного удаления остатков воды. Масса активного компонента (допированного титаната лития) на электроде составляла в среднем 8 мг/см<sup>2</sup>.



**Рис. 1.** Микроизображения в сканирующем электронном микроскопе для образцов с содержанием эрбия 0.5% (а и б) и 2% (в и г) при большом (а и в) и малом (б и г) увеличении.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Структурно-морфологические исследования.** На рис. 1 приведены микрофотографии образцов допированного титаната лития с разным содержанием допанта (0.5 и 2%) при разных увеличениях.

Видно, что образцы состоят из вторичных частиц с довольно широким распределением по раз-

меру, являющихся агломератами первичных частиц с характерным размером 100–300 нм (рис. 1б и 1г). Видно также, что изменение содержания эрбия практически не сказывается на морфологии частиц. В общем, морфология титаната лития, допированного эрбием, принципиально не отличается от морфологии недопированного титаната лития и титаната лития, допированного европием [27].

Количественное содержание эрбия, определенное с помощью дугового атомно-эмиссионного анализа, представлено в табл. 1.

**Таблица 1.** Количественное содержание Er

Образец	Количественное содержание Er, %
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} + 0.5\% \text{ Er}$	0.52
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} + 1.0\% \text{ Er}$	0.92
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} + 1.5\% \text{ Er}$	1.58
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} + 2.0\% \text{ Er}$	2.04
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} + 2.5\% \text{ Er}$	2.58
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} + 3.0\% \text{ Er}$	3.00

Результаты рентгеноструктурного анализа образцов с содержанием эрбия 0.5 и 2% показаны на рис. 2. Как видно, дифрактограммы обоих образцов идентичны, таким образом, небольшое количество эрбия входит в структуру решетки титаната лития без каких-либо значительных структурных изменений, т.е. без образования индивидуальных фаз с Er. Для наглядности на рис. 2б представлен диапазон от  $17^\circ$  до  $19^\circ$  с максимальной интенсивностью рефлексов на плоскости (111). Небольшое смещение максимума свидетельствует о некотором уменьше-

нии параметра решетки с ростом степени допирования, что согласуется с выводами [5], полученными при допировании титаната лития галлием.

Дополнительно, структура  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  была уточнена полнопрофильным методом Ритвельда с использованием программного обеспечения Malvern Panalytical Highscore Plus 4.8 [28]. В качестве исходной структуры  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  использовалась структура из БД ICSD #291148. В табл. 2 приведены размер параметра  $a$  кристаллической решетки  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  после уточнения методом Ритвельда.

Атомно-эмиссионный локальный анализ состава допированных образцов показал, что содержание допанта распределено по объему образцов несколько неравномерно, хотя это и не сказывается на кристаллической структуре.

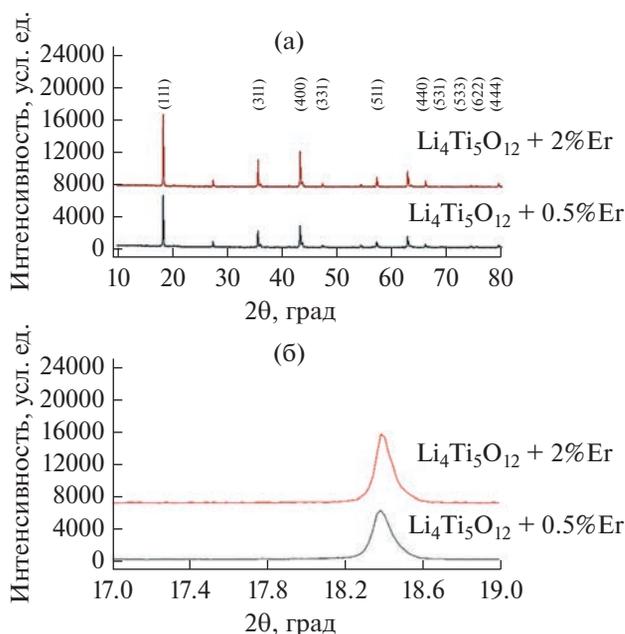
**Электрохимические исследования. Гальваностатические измерения.** На рис. 3 приведены гальваностатические зарядные и разрядные кривые для образца с содержанием 0.5% эрбия, полученные при невысоких плотностях тока.

Кривые на рис. 3 характерны для допированного титаната лития. На кривых, полученных при малой плотности тока, выделяется характерный горизонтальный участок, соответствующий сосуществованию двух фаз —  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  и  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , т.е. протеканию процесса по двухфазному механизму. При катодном ходе (заряде) после прохождения этого горизонтального участка наблюдается протяженный участок спада потенциала, соответствующий внедрению дополнительного количества лития с образованием фазы переменного состава. При последующем анодном ходе (разряде) участок гальваностатической кривой до потенциала горизонтальной площадки описывается двумя почти линейными отрезками. Окончание анодной гальваностатической кривой (область потенциалов положительнее 1.57 В) выражается криволинейным участком, который соответствует существованию неравновесной фазы переменного состава. Похожая картина наблюдалась и для титаната лития, допированного европием [27].

Из рис. 3 следует, что при циклировании в расширенном диапазоне потенциалов (от 3 до 0.01 В) электрод на основе титаната лития, допированного эрбием, не претерпевает существенных структурных изменений, т.е. способен к длительному циклированию.

Максимальная разрядная емкость для образца с содержанием эрбия 0.5%, зарегистрированная на первом цикле при плотности тока 20 мА/г (когда время разряда составляло более 9 ч), составила 181 мА ч/г или 69% от теоретической при литировании  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  до  $\text{Li}_{8.5}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ .

Увеличение плотности тока приводит к заметному изменению формы гальваностатической кривой, связанному с отклонениями от равновесия.



**Рис. 2.** Дифрактограммы образцов с содержанием эрбия 0.5 и 2% в расширенном диапазоне (а) и в области с максимальной интенсивностью рефлексов на плоскости (111) (б).

С ростом плотности тока сокращается протяженность “двухфазного” участка, и он становится все более наклонным. В то же время деградация при циклировании уменьшается. Уже при плотности тока 200 мА/г гальваностатические кривые для первых пяти циклов практически сливаются (рис. 3в).

Характерно принципиальное отличие зарядной (катодной) гальваностатической кривой первого цикла при малой плотности тока от кривых для последующих циклов. Отличие состоит в определенной затрате электричества при потенциалах положительнее 1.57 В (около 25 мА ч/г) на протекание посторонних восстановительных процессов, природа которых не ясна. Именно эта затрата электричества представляет необратимую потерю емкости. Часть необратимой емкости приходится на более отрицательные потенциалы. Общая необратимая емкость первого цикла (разность между катодной и анодной емкостями) составила в данном случае 235 мА ч/г. По мере циклирования необратимая емкость заметно уменьшается, и при плотности тока 20 мА/г она составила 76, 57, 43 и 31 мА ч/г на втором, третьем, четвертом и пятом циклах.

**Таблица 2.** Размер параметра кристаллической решетки  $a$  (Å)

Образец	Параметр $a$ , Å
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ + 0.5% Er	8.3602
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ + 2% Er	8.3585

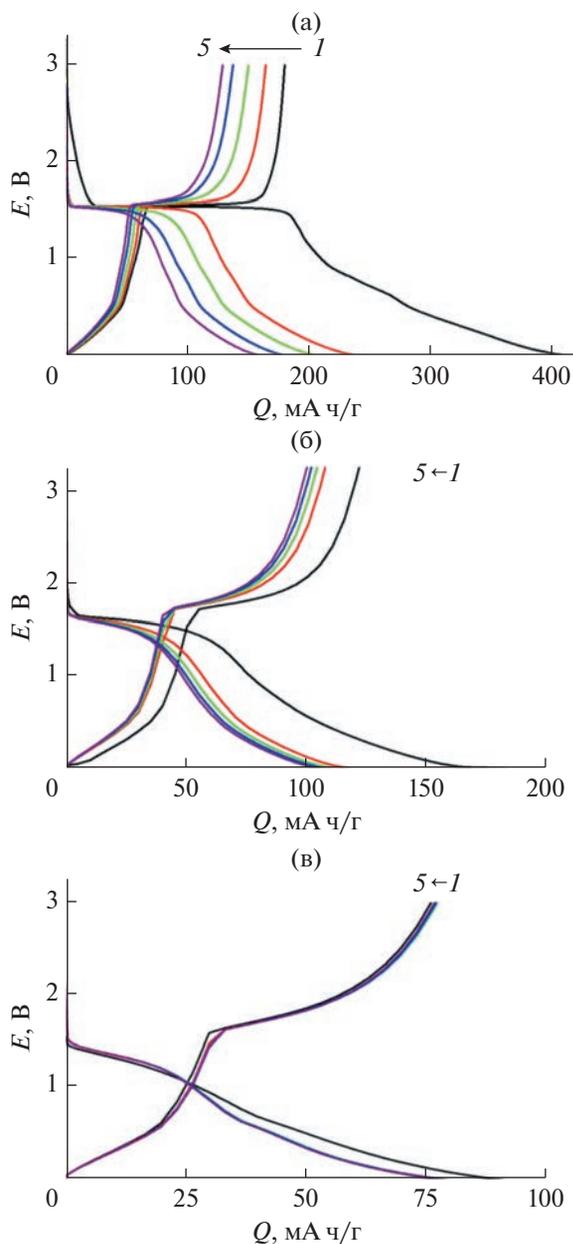


Рис. 3. Гальваностатические зарядные и разрядные кривые образца с содержанием 0.5% эрбия, полученные при плотностях тока 20 (а), 100 (б) и 200 (в) mA/г.

Более наглядно влияние плотности тока на форму гальваностатической кривой для образца с содержанием эрбия 0.5% показано на рис. 4, где сопоставлены кривые второго цикла, полученные при плотностях тока 20, 100, 200, 400 и 800 mA/г.

Увеличение содержания эрбия в титанате лития приводит к заметному, но не качественному изменению гальваностатических кривых. В качестве примера на рис. 5 сопоставлены гальваностатические кривые при плотности тока 20 mA/г для образцов с содержанием эрбия 0.5, 1, 2 и 3%.

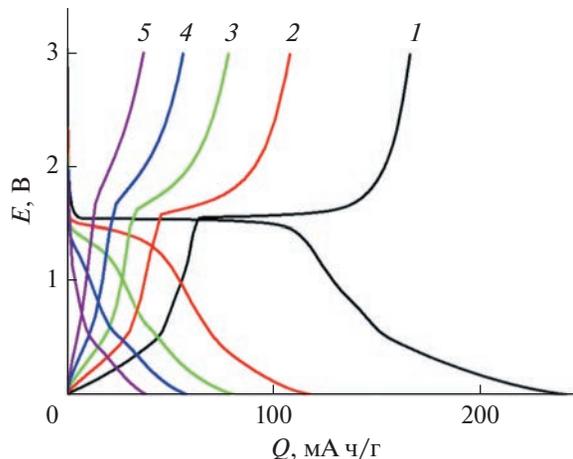


Рис. 4. Гальваностатические кривые второго цикла для образца с содержанием эрбия 0.5% при плотностях тока, mA/г: 20 (1), 100 (2), 200 (3), 400 (4) и 800 (5).

Принципиально влияние содержания эрбия сказывается на достигаемой емкости по внедрению лития и на зависимости этой емкости от плотности тока. Также заметно, что при циклировании в расширенном диапазоне потенциалов (от 3 до 0.01 V) деградация электрода на основе титаната лития, допированного эрбием, зависит от содержания эрбия. Так минимальная деградация была зарегистрирована для титаната лития с 2% эрбия. Зависимость разрядной емкости от плотности тока для образцов с разным содержанием эрбия показана на рис. 6. Более наглядно зависимость разрядной емкости от содержания эрбия показана на рис. 7. Как видно, эта зависимость имеет максимум, соответствующий содержанию эрбия примерно 2%. Аналогичная зависимость была получена при исследовании титаната лития, допированного европием [27], где оптимальное содержания европия составило 1.6%.

Максимальная разрядная емкость, полученная в настоящей работе, соответствует первому циклу разряда образца с содержанием 2% эрбия, при плотности тока 20 mA/г. Эта величина оказалась равной 190 mA·ч/г или 72% от теоретической емкости. Следовательно, даже режим C/13 еще очень далек от равновесных условий. При максимальной исследованной плотности тока 3200 mA/г (что соответствует режиму 12 C) на образце с содержанием 2% эрбия получена разрядная емкость 71 mA·ч/г. В работе [27] для титаната лития, допированного европием с оптимальным содержанием допанта получена разрядная емкость 214 и 50 mA·ч/г при тех же плотностях тока.

На рис. 8 зависимость емкости  $Q$  от плотности тока  $i$  для образцов с разным содержанием европия показана в билогарифмических координатах, что соответствует известному уравнению Пей-

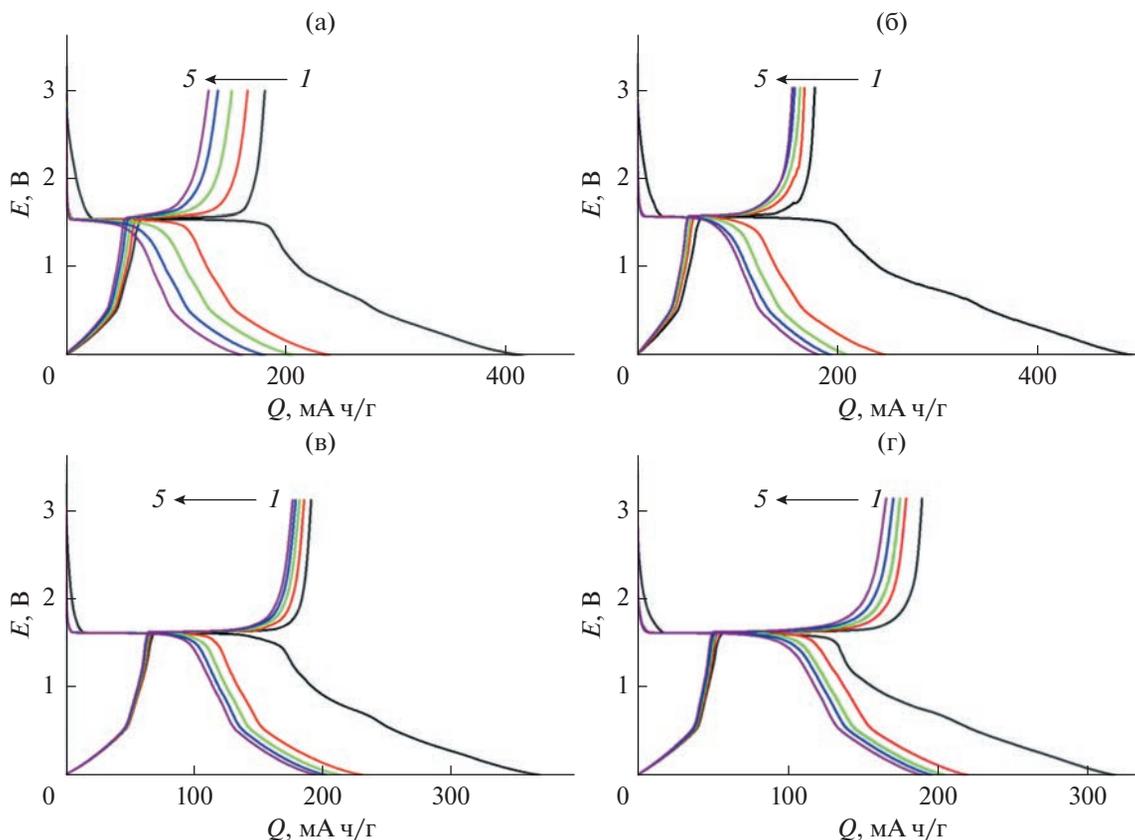


Рис. 5. Гальваностатические кривые при плотности тока 20 мА/г для образцов с содержанием эрбия 0.5 (а), 1 (б), 2 (в) и 3% (г).

керта  $Q = ki^{-\alpha}$ . Как видно, в данном случае уравнение Пейккерта не выполняется и зависимости на рис. 8 не линеаризуются.

Реально достигаемая разрядная емкость отличается от теоретического значения и это различие

определяется поляризацией электрода, отражающей замедленность процесса и его отклонение от равновесных условий. Поляризация исследованных электродов зависит от содержания допанта, и эта зависимость симбатна зависимости емкости от

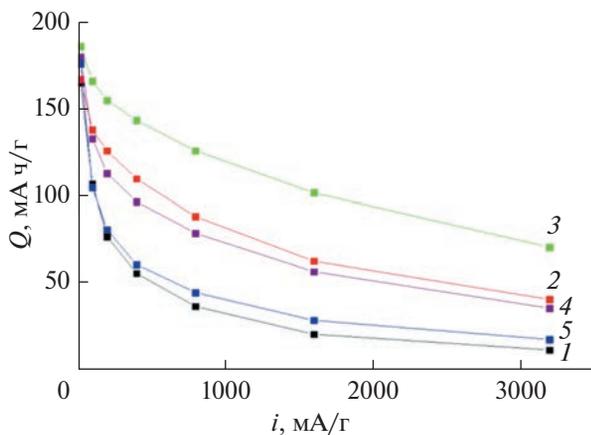


Рис. 6. Зависимость разрядной (анодной) емкости от плотности тока в гальваностатических измерениях для образцов с содержанием эрбия, %: 0.5 (1), 1 (2), 2 (3), 2.5 (4) и 3 (5).

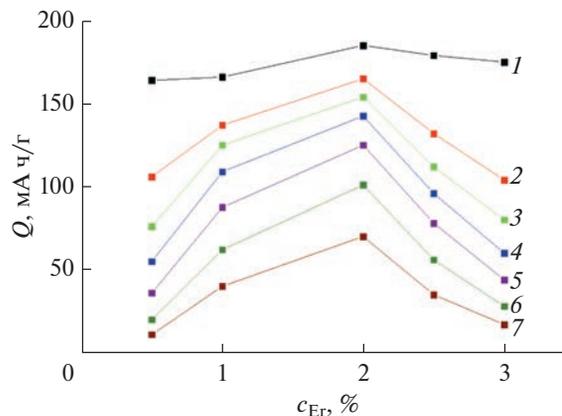
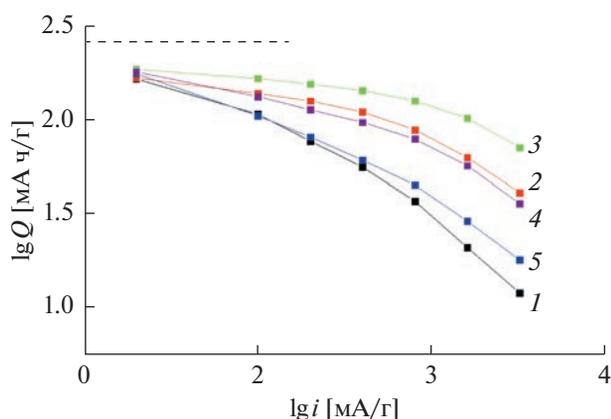
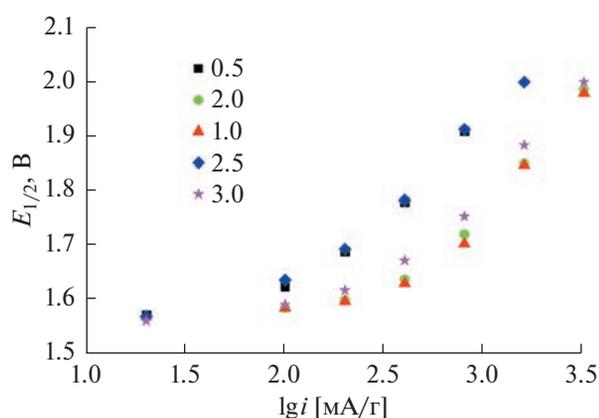


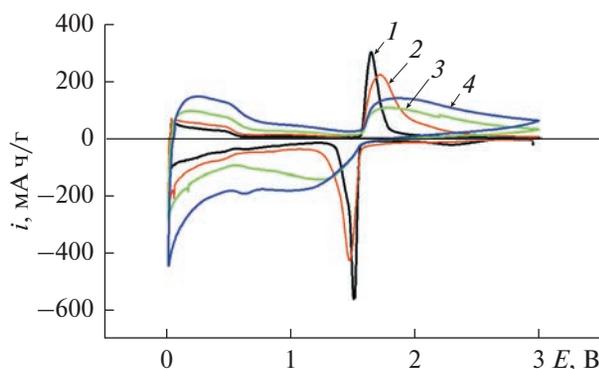
Рис. 7. Зависимость разрядной емкости образцов допированного эрбием титаната лития от содержания допанта в гальваностатических экспериментах при плотностях тока, мА/г: 20 (1), 100 (2), 200 (3), 400 (4), 800 (5), 1600 (6) и 3200 (7).



**Рис. 8.** Зависимость разрядной (анодной) емкости от плотности тока в гальваностатических измерениях для образцов с содержанием эрбия, %: 0.5 (1), 1 (2), 2 (3), 2.5 (4) и 3 (5) в билигарифмических координатах (проверка применимости уравнения Пейкерта). Пунктирная линия соответствует теоретической емкости при полном разряде  $\text{Li}_{8.5}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ .



**Рис. 9.** Зависимость потенциала на половине разрядной кривой от плотности тока для образцов с содержанием эрбия, указанным в легенде.



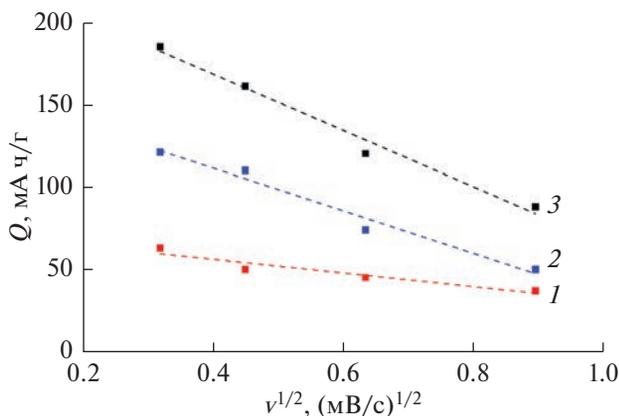
**Рис. 10.** Циклические вольтамперограммы на электроде с содержанием эрбия 0.5%, полученные при скоростях развертки потенциала, мВ/с: 0.1 (1), 0.2 (2), 0.4 (3) и 0.8 (4).

содержания допанта. С учетом сложного характера разрядных кривых удобным (и часто используемым) параметром является поляризация или потенциал в середине разрядной кривой, когда снято 50% доступной емкости. Зависимость потенциала середины разрядной кривой  $E_{1/2}$  от плотности тока  $i$  полулогарифмических (тафелевских) координатах для образцов с разным содержанием эрбия показана на рис. 9. Как видно, для всех образцов выполняется формально уравнение Тафеля с практически одинаковым значением константы  $b$  — около 440 мВ/декаду, но с разными значениями константы  $a$ , порядок которых в зависимости от содержания допанта также симбатен порядку значений емкости. Точный физический смысл столь высокого значения константы  $b$  не ясен. В работе [27] доложены аналогичные данные для титаната лития, допированного европием.

**Электрохимические исследования. Циклическая вольтамперометрия.** Результаты циклических вольтамперометрических экспериментов, в целом, согласуются с результатами гальваностатического циклирования, но позволяют извлечь некоторую дополнительную информацию. Следует подчеркнуть, что циклические вольтамперограммы титаната лития, снятые в ограниченном диапазоне потенциалов 1–3 В, относительно просты в интерпретации. На них выделяются четкие анодный и катодный максимумы, соответствующие двухфазным плато на гальваностатических кривых. Циклические вольтамперограммы, снятые в широком диапазоне потенциалов (0.01–3 В) имеют намного более сложную форму. В качестве примера на рис. 10 приведены циклические вольтамперограммы на электроде из титаната лития с содержанием 0.5% эрбия, полученные при разных скоростях развертки потенциала.

Качественно кривые на рис. 10 сходны с кривыми, полученными на титанате лития, допированном фтором [8] и на титанате лития, допированном лантаном [10], но заметно отличаются от кривых, полученных на титанате лития, допированном галлием [5] и рутением [6].

Прежде всего следует отметить немонотонный характер изменения циклических вольтамперограмм с изменением скорости развертки потенциала (в отличие от данных [5]). На кривых выделяются анодный и катодный максимумы в окрестности потенциала 1.5 В, соответствующие извлечению и внедрению лития по двухфазному механизму, и широкая область потенциалов от 0.01 до 1.5 В, соответствующая внедрению лития с образованием твердых растворов. Интегрирование вольтамперограмм в соответствующих областях потенциалов позволяет рассчитать емкость, соответствующую каждой области. На рис. 11 показана зависимость анодной (разрядной) емкости однофазной



**Рис. 11.** Зависимость анодной емкости, соответствующей однофазной области (0.01–1.5 В) (1), двухфазной области (1.5–3 В) (2) и суммарной емкости (3) от корня из скорости развертки потенциала. Пунктирные прямые проведены по методу наименьших квадратов.

области, двухфазной области и суммарной емкости от корня из скорости развертки потенциала  $v$ .

Увеличение скорости развертки потенциалов приводит к снижению извлекаемой емкости (что свидетельствует о замедленности процесса), причем характерно, что емкость, извлекаемая в области потенциалов 0.01–1.5 В, намного слабее зависит от скорости развертки потенциалов, чем емкость, извлекаемая в области потенциалов 1.5–3 В. Этот факт хорошо согласуется с данными гальваностатических измерений. Из рис. 3 видно, что при увеличении тока емкость, соответствующая интервалу потенциалов 0.01–1.5 В, уменьшается гораздо меньше, чем емкость, соответствующая интервалу потенциалов 1.5–3 В.

Линейность зависимости емкости от корня из скорости развертки потенциала является скорее случайной, чем фундаментальной. Экстраполяция кривой 3 на рис. 11 на нулевую скорость развертки потенциала дает значение 237 мА ч/г, что на 10% меньше теоретической емкости.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Титанат лития  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  представляет перспективный материал для отрицательных электродов литий-ионных аккумуляторов. Было установлено, что электрохимические характеристики титаната лития заметно улучшаются при его допировании различными катионами, причем особый интерес представляет допирование редкоземельными элементами. В литературе имеются данные об электрохимических характеристиках титаната лития, допированного La, Gd, Dy, Sm, Pr, Nd, Ce и Eu. В настоящей работе исследован титанат лития, допированный эрбием. Исследованные ма-

териалы были получены твердофазным синтезом и содержали 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 и 3.0% эрбия.

Показано благотворное влияние допирования эрбием на процесс обратимого внедрения лития в расширенном диапазоне потенциалов (от 0.01 до 3 В), в этом отношении эрбий схож с некоторыми другими редкоземельными допантами. Установлена экстремальная зависимость емкости допированного эрбием титаната лития от содержания допанта с максимумом, соответствующим примерно 2% эрбия. При этом достигается разрядная емкость 190 мА ч/г при плотности тока 20 мА/г и 71 мА ч/г при плотности тока 3200 мА/г (что соответствует режиму 12 С).

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы декларируют отсутствие конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zhong, Z., Ouyang, C., Shi, S., and Lei, M., Ab initio Studies on  $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Compounds as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries, *ChemPhysChem*, 2008, vol. 9, p. 2104. <https://doi.org/10.1002/cphc.200800333>
- Yan, H., Zhang, D., Qilu, Duo, X., and Sheng, X., A review of Spinel Lithium Titanate ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) as Electrode Material for Advanced Energy Storage Devices, *Ceram. Int.*, 2021, vol. 47, p. 5870. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.10.241>
- Mahmoud, A., Amarilla, J.M., Lasri, K., and Saadoune, I., Influence of the synthesis method on the electrochemical properties of the  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  spinel in Li-half and Li-ion full-cells. A systematic comparison, *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 93, p. 163. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.01.083>
- Kulova, T.L., Kreshchenova, Y.M., Kuz'mina, A.A., Skundin, A.M., Stenina, I.A., and Yaroslavtsev, A.B., New high-capacity anode materials based on gallium-doped lithium titanate, *Mend. Commun.*, 2016, vol. 26, p. 238. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2016.05.005>
- Kulova, T.L., Kuz'mina, A.A., Skundin, A., Stenina, I.A., and Yaroslavtsev, A.B., Electrochemical Behavior of Gallium-Doped Lithium Titanate in a Wide Range of Potentials, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2017, vol. 12, p. 3197. <https://doi.org/10.20964/2017.04.04>
- Jhan, Y.-R. and Duh, J.-G., Electrochemical performance and low discharge cut-off voltage behavior of ruthenium doped  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  with improved energy density, *Electrochim. Acta*, 2012, vol. 63, p. 9. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.12.014>
- Wang, W., Wang, H., Wang, S., Hu, Y., Tian, Q., and Jiao, S., Ru-doped  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anode materials for high rate lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 2013,

- vol. 228, p. 244.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.11.092>
8. Zhao, Z., Xu, Y., Ji, M., and Zhang, H., Synthesis and electrochemical performance of F-doped  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  for lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 109, p. 645.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.07.164>
  9. Ji, M., Xu, Y., Zhao, Z., Zhang, H., Liu, D., Zhao, C., Qian, X., and Zhao, C., Preparation and electrochemical performance of  $\text{La}^{3+}$  and  $\text{F}^-$  co-doped  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anode material for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 2014, vol. 263, p. 296.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.04.051>
  10. Yi, T.-F., Xie, Y., Wu, Q., Liu, H., Jiang, L., Ye, M., and Zhu, R., High rate cycling performance of lanthanum-modified  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anode materials for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 2012, vol. 214, p. 220.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.04.101>
  11. Xu, G.B., Yang, L.W., Wei, X.L., Ding, J.W., Zhong, J.X., and Chu, P.K., Highly-crystalline ultrathin gadolinium doped and carbon-coated  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  nanosheets for enhanced lithium storage, *J. Power Sources*, 2015, vol. 295, p. 305.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.06.131>
  12. Li, Y., Wang, Z., Zhao, D., and Zhang, L., Gd doped single-crystalline  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{TiO}_2$  nanosheets composites as superior anode material in lithium ion batteries, *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 182, p. 368.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.09.103>
  13. Zhang, Q., Verde, M.G., Seo, J.K., Li, X.Y., and 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, vol. 280, p. 355.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.01.124>
  14. Cai, Y., Huang, Y., Jia, W., Zhang, Y., Wang, X., Guo, Y., Jia, D., Pang, W., Guo, Z., and Wang, L., Two-dimension dysprosium-modified bamboo-slip like lithium titanate with high-rate capability, long cycle life for lithium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A*, 2016, vol. 4, p. 17782.  
<https://doi.org/10.1039/C6TA06956H>
  15. Ding, K., Zhao, J., Zhou, J., Zhao, Y., Chen, Y., Zhang, Y., Wei, B., Wang, L., and He, X., Preparation and Characterization of Dy-doped Lithium Titanate ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ), *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2016, vol. 11, p. 446.
  16. Li, Z., Li, J., Zhao, Y., Yang, K., Gao, F., and Li, X., Structure and electrochemical properties of Sm-doped  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  as anode materials for lithium-ion battery, *RSC Adv.*, 2016, vol. 6, p. 15492.  
<https://doi.org/10.1039/C5RA27142H>
  17. Sun, L., Liu, Z., Wang, Z., Yang, W., Yang, J., Kai Sun, K., Chen, D., Liu, Y., and Liu, X., The synergic effects of Ca and Sm co-doping on the crystal structure and electrochemical performances of  $\text{Li}_{4-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{5-x}\text{Sm}_x\text{O}_{12}$  anode material, *Solid State Sci.*, 2019, vol. 87, p. 110.  
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2018.11.010>
  18. Sovizi, M.R. and Pourali, S.M., Effect of Praseodymium Doping on Structural and Electrochemical Performance of Lithium Titanate Oxide ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) as New Anode Material for Lithium-Sulfur Batteries, *Electron. Mater.*, 2018, vol. 47, p. 6525.  
<https://doi.org/10.1007/s11664-018-6552-7>
  19. Zhao, Y., Li, J., Li, Z., Yang, K., and Gao, F., Pr-modified  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  nanofibers as an anode material for lithium-ion batteries with outstanding cycling performance and rate performance, *Ionics*, 2017, vol. 23, p. 597.  
<https://doi.org/10.1007/s11581-016-1851-6>
  20. Li, D., Liu, Y., Zhao, W., Gao, Y., Cao, L., Liu, Y., Wang, W., Yi, L., and Qi, T., Synthesis of Ce modified  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  using biomass as carbon source, *J. Electroanal. Chem.*, 2019, vol. 851, article # 113441.  
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113441>
  21. Chen, C., Liu, X., Ai C., and Wu, Y., Enhanced lithium storage capability of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anode material with low content Ce modification, *J. Alloys Compd.*, 2017, vol. 714, p. 71.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.04.184>
  22. Ji, X., Li, D., Lu, Q., Guo, E., and Yao, L., Electrospinning preparation of one-dimensional  $\text{Ce}^{3+}$ -doped  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  sub-microbelts for high-performance lithium-ion batteries, *J. Nanopart. Res.*, 2017, vol. 19, article # 393.  
<https://doi.org/10.1007/s11051-017-4085-2>
  23. Feng, J. and Wang, Y., Ce-doped  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  nanoparticles embedded in multiwalled carbon nanotube network as a high-rate and long cycle-life anode for lithium-ion batteries application, *Ceram. Int.*, 2016, vol. 42, p. 19172.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.09.080>
  24. Zhang, Q. and Li, X., High Rate Capability of Nd-Doped  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  as an Effective Anode Material for Lithium-Ion Battery, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2013, vol. 8, p. 7816.
  25. Xia, C., Nian, C., Huang, Z., Lin, Y., Wang, D., and Zhang, C., One-step synthesis of carbon-coated  $\text{Li}_4\text{Ti}_{4.95}\text{Nd}_{0.05}\text{O}_{12}$  by modified citric acid sol-gel method for lithium-ion battery, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2015, vol. 75, p. 38.  
<https://doi.org/10.1007/s10971-015-3672-x>
  26. Cai, Y., Huang, Y., Jia, W., Wang, X., Guo, Y., Jia, D., Sun, Z., Pang, W., and Guo, Z., Super high-rate, long cycle life of europium modified carbon coated hierarchical mesoporous lithium titanate anode materials for lithium ion batteries, *J. Mater. Chem. A*, 2016, vol. 4, p. 9949.  
<https://doi.org/10.1039/C6TA03162E>
  27. Корнев, П.В., Кулова, Т.Л., Кузьмина, А.А., Тусеева, Е.К., Скундин, А.М., Климова, В.М., Кошель, Е.С. Титанат лития, допированный европием, как анодный материал для литий-ионных аккумуляторов. *Журн. физ. химии*. 2022. Т. 96. С. 1. [Kornev, P.V., Kulova, T.L., Kuzmina, A.A., Tusseeva, E.K., Skundin, A.M., Klimova, V.M., and Koshel', E.S., Europium-Doped Lithium Titanate as a Material for the Anodes of Lithium-Ion Batteries, *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2022, vol. 96, p. 435.]  
<https://doi.org/10.1134/S0036024422020145>  
<https://doi.org/10.31857/S0044453722020145>
  28. Degen, T., Sadki, M., Bron, E., König, U., and Nénert, G., The High Score Suite, *Powder Diffr.*, 2014, vol. 29, Suppl. S2, p. S13.  
<https://doi.org/10.1017/S0885715614000840>