

Электрохимическая энергетика. 2022. Т. 22, № 3. С. 129–138

Electrochemical Energetics, 2022, vol. 22, no. 3, pp. 129–138

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2022-22-3-129-138>, EDN: HDLCBD

Научная статья

УДК 544.6:621.355

ТИТАНАТ ЛИТИЯ, ДОПИРОВАННЫЙ НЕОДИМОМ, КАК АНОДНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

П. В. Корнев^{1,2}, Т. Л. Кулова¹, А. А. Кузьмина¹, А. М. Скундин^{1✉}, Е. С. Кошель³, В. М. Климова⁴

¹Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН
Россия, 119071, г. Москва, Ленинский просп., д. 31, корп. 4

²ОАО «Красноярский завод цветных металлов им. В. Н. Гулидова»
Россия, 660123, г. Красноярск, Транспортный проезд, д. 1г

³Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН
Россия, 119991, г. Москва, Ленинский просп., д. 31

⁴АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов
имени академика А. А. Бочвара»
Россия, 123098, г. Москва, ул. Рогова, д. 5а

Корнев Павел Валентинович, технолог, pas-kornev@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4475-4598>

Кулова Татьяна Львовна, доктор химических наук, заведующий лабораторией, tkulova@mail.ru,
<https://orcid.org/0000-0002-5838-804X>

Кузьмина Анна Александровна, кандидат химических наук, научный сотрудник, nyurka_92@mail.ru,
<https://orcid.org/0000-0002-4748-9128>

Скундин Александр Мордухаевич, доктор химических наук, главный научный сотрудник, askundin@mail.ru,
<https://orcid.org/0000-0001-7627-5703>

Кошель Елизавета Сергеевна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, lizaveta567@yandex.ru,
<https://orcid.org/0000-0001-9999-6888>

Климова Виктория Михайловна, научный сотрудник, viktoriya@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4289-5300>

Аннотация. Известно, что допированный титанат лития способен обратимо циклироваться в интервале потенциалов от 3 до 0.01 В, и эта способность зависит как от природы допанта, так и от уровня допирования. В настоящей работе исследованы образцы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, допированные Nd в количестве от 0.5 до 2.0%. Показано, что при циклировании в расширенном интервале потенциалов наибольшую ёмкость демонстрируют образцы с уровнем допирования от 0.5 до 1.0%.

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

Благодарности. Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ. Исследование в части методов химического анализа выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-13-00180).

Информация о вкладе авторов. Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Для цитирования: Корнев П. В., Кулова Т. Л., Кузьмина А. А., Скундин А. М., Кошель Е. С., Климова В. М. Титанат лития, допированный неодимом, как анодный материал для литий-ионных аккумуляторов // Электрохимическая энергетика. 2022. Т. 22, № 3. С. 129–138. <https://www.doi.org/10.18500/1608-4039-2022-22-3-129-138>, EDN: HDLCBD

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

Neodymium-doped lithium titanate as anode material for lithium-ion batteries

P. V. Kornev^{1,2}, T. L. Kulova¹, A. A. Kuz'mina¹, A. M. Skundin^{1✉}, E. S. Koshel³, V. M. Klimova⁴

¹A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS
31-4 Leninsky prosp., 119071 Moscow, Russia

²Joint-stock company "V. N. Gulidov Krasnoyarsk non-ferrous metals plant"
1g Transportny proezd, 660123 Krasnoyarsk, Russia

³N. S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS
31 Leninsky prosp., 119991 Moscow, Russia

⁴Joint-stock company "Advanced Research Institute of Inorganic Materials named after Academician A. A. Bochvar"
5a Rogova St., 123098 Moscow, Russia

Pavel V. Kornev, pas-kornev@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4475-4598>

Tatiana L. Kulova, tkulova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5838-804X>

Anna A. Kuz'mina, nyurka_92@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4748-9128>

Alexander M. Skundin, askundin@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7627-5703>

Elizaveta S. Koshel, lizaveta567@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9999-6888>

Viktoriya M. Klimova, viktoriya@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4289-5300>

Abstract. Doped lithium titanate is known to be able to reversibly cycle in the potential range from 3 to 0.01 V and this ability depends both on the nature of the dopant and the doping level. In this work $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ samples doped with Nd in the amount of 0.5 to 2.0% were studied. It was shown that while being cycled in the extended potential range, the samples with the doping level from 0.5 to 1.0% demonstrated the highest capacity.

Keywords: lithium-ion battery, anode, lithium titanate, neodymium, doping

Acknowledgments. The study was carried out with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation. The study in terms of the methods of chemical analysis was carried out with the help of the grant from the Russian Science Foundation (project No. 20-13-00180).

Information about the contribution of the authors. The authors contributed equally to the article. No conflicts of interests were declared.

For citation: Kornev P. V., Kulova T. L., Kuz'mina A. A., Skundin A. M., Koshel E. S., Klimova V. M. Neodymium-doped lithium titanate as anode material for lithium-ion batteries. *Electrochemical Energetics*, 2022, vol. 22, no. 3, pp. 129–138 (in Russian). <https://www.doi.org/10.18500/1608-4039-2022-22-3-129-138>, EDN: HDLCBD

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

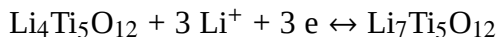
ВВЕДЕНИЕ

Титанат лития ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LTO) широко используется в ряде литий-ионных аккумуляторов в качестве активного материала отрицательного электрода (анода при разряде). Титанат лития обладает определёнными преимуществами перед другими анодными материалами, в том числе перед углеродом: способностью работать при высоких плотностях тока, соответствующих режиму 60С, т. е. когда заряд и разряд про-

текает за 1 мин (при этом снижение емкости составляет не более 50% от номинальной емкости), прекрасной циклируемостью, обусловленной практически одинаковым удельным объёмом окисленной и восстановленной формы ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$), практически горизонтальной разрядной кривой, что связано с двухфазным механизмом разряда, обусловленным малой взаимной растворимостью $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Один из недостатков титаната лития – относительно невысокая теоретическая удельная емкость, со-

ставляющая 175 мА·ч/г (против 372 мА·ч/г для графита).

Известно, что обратимый процесс внедрения лития в титанат лития



протекает при потенциале около +1.5 В относительно литиевого электрода и при этом при внедрении трех ионов лития средняя степень окисления титана меняется от +4 до +3.4. Именно в этом процессе кристаллическая решетка титаната лития не претерпевает значимых изменений, и деградация отрицательных электродов при интеркаляции-деинтеркаляции ионов лития практически отсутствует.

Известно также, что титан в титанате лития можно восстановить до степени окисления +3, т. е. принципиально есть возможность внедрить как минимум еще два иона лития. При этом теоретическая удельная емкость титаната лития составила бы 290 мА·ч/г. Однако при таком глубоком литировании (в диапазоне потенциалов от 3 до ~0.01 В) уже наступают необратимые структурные изменения, и емкость электрода быстро снижается при циклировании. В то же время было показано, что допирование титаната лития в определенных случаях приводит к возможности обратимого внедрения пяти ионов лития без необратимых структурных изменений. Так, в [1, 2] было установлено, что допирование титаната лития галлием приводит к увеличению разрядной емкости и стабильности при циклировании в расширенном диапазоне потенциалов. Аналогичный эффект был зафиксирован для титаната лития, допированного европием [3], и для титаната лития, допированного лантаном [4].

Допирование функциональных электродных материалов, в том числе титаната лития посторонними катионами, стало распространенным методом улучшения их электродных характеристик (повышение электронной проводимости достигаемой разрядной емкости, снижение деградации при циклировании и др.). Сообщалось о допировании титаната лития такими элементами, как

магний, алюминий, скандий, хром, ванадий, цинк, никель, кобальт, марганец, вольфрам, ниобий, цирконий и рутений. Особый интерес вызывает допирование титаната лития редкоземельными элементами, в том числе лантаном [4–13], европием [3] и празеодимом [14]. При допировании титаната лития лантаном, как правило, не происходит простого замещения определённого количества атомов титана на атомы лантана, а образуется твёрдый раствор титаната лантана-лития $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ с титанатом лития. В [15] сообщается об исследовании титаната лития, допированного неодимом, но эти результаты представляются сомнительными.

В настоящей работе исследовано влияние допирования титаната лития неодимом на его электрохимические характеристики применительно к использованию в литий-ионных аккумуляторах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез титаната лития, допированного неодимом, проводили с использованием коммерческих реактивов: порошок TiO_2 (рутил) «осч» со средним размером частиц 10 нм, карбонат лития (Li_2CO_3) «осч» со средним размером 70 нм, Nd_2O_3 «осч» и HNO_3 «осч». Стехиометрическую смесь порошков рутила и карбоната лития гомогенизировали на вибрационной дисковой мельнице RS 200 («Retsch», ФРГ) в течение 30 минут, при этом число оборотов варьировали от 200 до 700 в минуту. Отдельно был приготовлен раствор $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$, для чего навеску Nd_2O_3 растворяли в азотной кислоте в мерной колбе вместимостью 500 см³.

Гомогенизированную смесь помещали в корундовые лодочки и добавляли раствор $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ с различной концентрацией, причём объем раствора подбирали таким образом, чтобы приготовить пасту. Термообработку пасты проводили в электрической печи SNOL 6,7/1300 (ООО «Снол-Терм», Россия) при температуре 800°C (скорость нагрева 7°C/мин). Длительность изотермической выдержки составила 8 ч. Образцы обо-

значались как LTO-Nd X, где X – процентное содержание неодима в допированном титанате лития. Были исследованы образцы LTO-Nd 0.5, LTO-Nd 1, LTO-Nd 1.5 и LTO-Nd 2.

Электрохимические измерения проводили в стандартных герметичных трехэлектродных электрохимических ячейках, содержащих рабочий электрод (допированный титанат лития), вспомогательный электрод и электрод сравнения, изготовленные из металлического лития. В качестве электролита использовали 1 М LiPF_6 в эквивалентной смеси этиленкарбонат-диэтилкарбонат-диметилкарбонат. Все компоненты электролита были приобретены в компании Aldrich и имели квалификацию «Batterygrade». Содержание воды в электролите, измеренное методом кулонометрического титрования по К. Фишеру (917 Coulometer, Metrohm), не превышало 15 ppm.

Активная масса рабочего электрода была изготовлена смешением 80% допированного титаната лития, 15% сажи (Timcall) и 5% связующего поливинилиденфторида, предварительно растворенного в N-метилпирролидоне. 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 подвергали прессованию с помощью пресса (давление 2 т) и повторно сушили в течение 8 ч в вакууме при температуре 120–130°C до полного удаления остатков воды. Масса активного компонента (допированного титаната лития) составляла в среднем 8 мг/см².

Гальваностатическое циклирование электрохимических ячеек проводили с помощью гальваностата АЗВРИВК-50–10В (ОАО «Бустер», Россия). Плотности тока при гальваностатическом циклировании составляли 20, 100, 200, 400, 800, 1600 и 3200 мА/г. Диапазон циклирования составлял от 0.01 до 3.0 В. Циклические вольт-

амперометрические измерения проводили с использованием потенциостата Р-20Х («Элинс», Россия).

Морфологию образцов исходного и допированного титаната лития исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss NVision 40 (Германия).

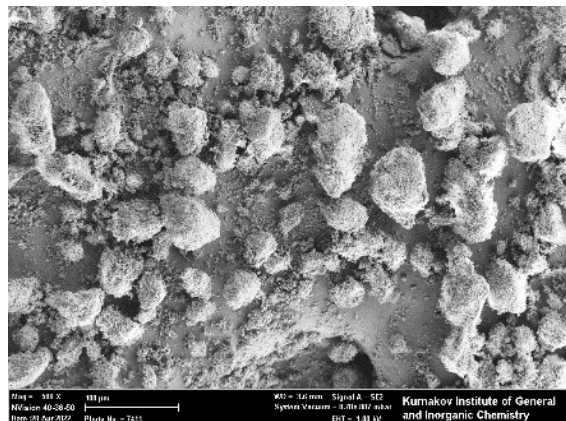
Массовую долю неодима в полученных образцах определяли методом дугового атомно-эмиссионного анализа на спектрометре высокого разрешения «Гранд» («ВМК-Оптоэлектроника», Россия). Образцы сравнения (ОС) для построения градуировочных графиков готовили механическим смешиванием чистого $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ с образцами сравнения на графитовом порошке в соотношении 1:1 (5 мг $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$: 5 мг образца сравнения на графитовом порошке) с содержанием Nd в интервале 0.01–2 мас.%. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и Nd относятся к медленно испаряющимся веществам в плазме дугового разряда, в связи с этим в работе использовали обточенные электроды, в качестве нижнего электрода был выбран электрод с высотой заточенной части 10 мм, внутренним диаметром кратера 2.5 мм, глубиной кратера 2 мм, толщиной стенок 1 мм, в качестве верхнего электрода был выбран электрод, заточенные на конус. На основании кривых выгорания и интенсивности линий Nd выбран ток 15 А, межэлектродное расстояние 3 мм, время экспозиции 60 с, в течение которых происходит полное выгорание Nd.

Фазовый состав образцов устанавливали с помощью рентгеновского дифрактометра D8Advance, Bruker (Германия). Идентификацию фаз проводили с использованием базы данных JCPDS-PDF2 (США) Размеры кристаллитов оценивали с помощью программного обеспечения DIFFRAC.EVA и TOPA 4.2 (Bruker, Германия).

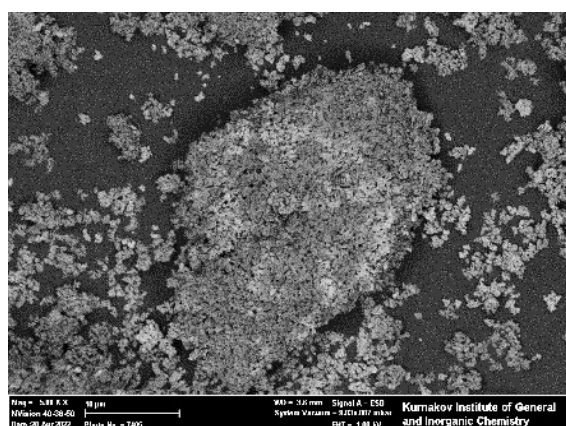
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны электронные микрофотографии образца LTO-Nd 0.5, полученные при разном увеличении. Видно, что ма-

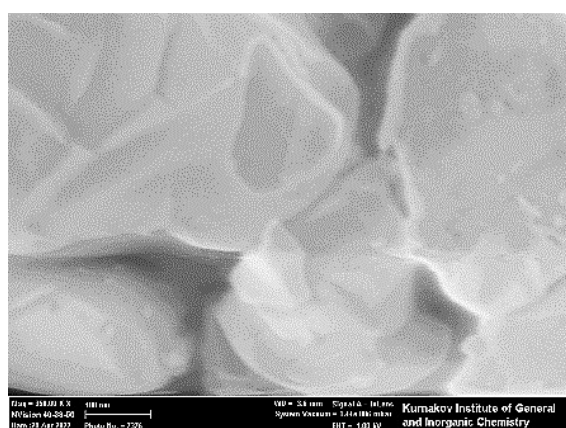
териал состоит из вторичных агломератов с очень большим разбросом по размерам. Из рис. 1, б следует, что агломераты состоят из первичных частиц с характерным разме-



a/a



б/б



в/в

Рис. 1. Электронные микрофотографии образца LTO-Nd 0.5 при разном увеличении

Fig. 1. SEM images of LTO-Nd 0.5 sample at different magnifications

ром 100–200 нм. Первичные частицы хорошо видны на рис. 1, в.

Таким образом, морфология образца LTO-Nd 0.5 принципиально не отличается от морфологии не допированного титаната лития, синтезированного по той же методике. Увеличение количества допанта также практически не сказывалось на морфологии.

Рентгеноструктурный анализ показал, что введение до 2% неодима не приводит к каким-либо принципиальным изменениям кристаллической решётки титаната лития, но параметр решётки несколько увеличивается при увеличении количества допанта (рис. 2).

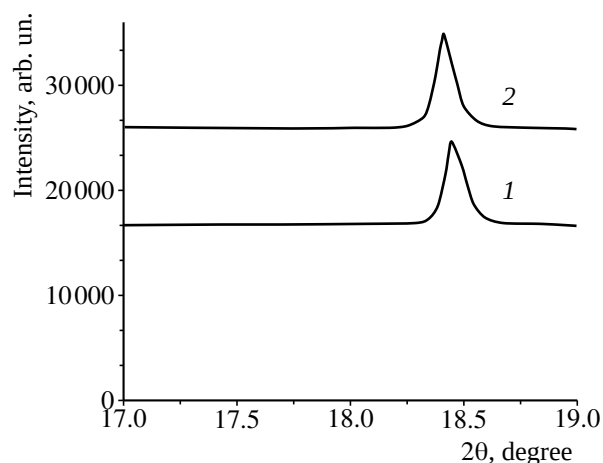


Рис. 2. Фрагмент рентгенограммы образцов LTO-Nd 0.5 (1) и LTO-Nd 2 (2) на участке с максимальной интенсивностью рефлексов на плоскости (111)

Fig. 2. A part of XRD-pattern of LTO-Nd 0.5 (1) and LTO-Nd 2 (2) samples at 2θ range with maximal reflex Intensity on the plane (111)

Локальный анализ состава допированных образцов показал, что содержание допанта распределено по объёму образцов крайне неравномерно, хотя это и не сказывается на кристаллической структуре.

Рис. 3 показывает зарядные (катодные) и разрядные (анодные) кривые для образца LTO-Nd 0.5, полученные при малой плотности тока 20 мА/г, что соответствует примерно C/9 в течение первых пяти циклов в диапазоне потенциалов от 0.01 до 3 В. Форма этих кривых в общем соответствует форме

гальваностатических кривых допированного титаната лития [2, 3].

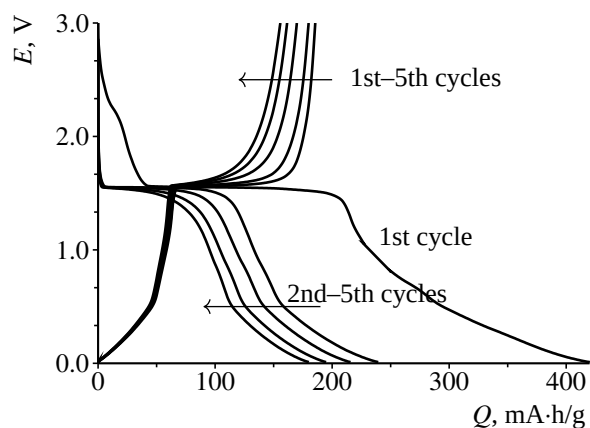


Рис. 3. Зарядные и разрядные кривые первых пяти циклов для образца LTO-Nd 0.5 при плотности тока 20 мА/г

Fig. 3. Charge and discharge curves for the initial 5 cycles of LTO-Nd 0.5 sample at the current density of 20 mA/g

Из рис. 3 видно, прежде всего, что при циклировании в расширенном диапазоне потенциалов электрод на основе титаната лития, допированного неодимом, не претерпевает существенных структурных изменений, свойственных недопированному титанату лития. В этом отношении допирование неодимом приводит к такому же качественному эффекту, как и допирование галлием или европием.

Характерно принципиальное отличие зарядной (катодной) гальваностатической кривой первого цикла от кривых для последующих циклов. Отличие состоит в определённой затрате электричества при потенциалах положительнее 1.57 В (около 42 мА·ч/г) на протекание посторонних восстановительных процессов (скорее всего, восстановление компонентов электролита). Именно эта затрата электричества представляет необратимую потерю ёмкости. Часть необратимых потерь ёмкости приходится на более отрицательные потенциалы. Общая необратимая ёмкость первого цикла (разность между катодной и анодной ёмкостями) составила в данном случае 235 мА·ч/г, что несколько превышает обратимую ёмкость, а также

превышает необратимую ёмкость титаната лития, допированного другими элементами.

На гальваностатических кривых (как зарядных, так и разрядных), зарегистрированных с малой плотностью 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 заряде после прохождения этого горизонтального участка наблюдается протяжённый участок спада потенциала, соответствующий внедрению дополнительного количества лития с образованием фазы переменного состава. При последующем разряде участок гальваностатической кривой до потенциала горизонтальной площадки описывается двумя почти линейными отрезками, из которых первый участок (при потенциалах до 0.5 В) примерно вдвое больше второго (область потенциалов примерно от 0.5 до 1.55 В). Окончание анодной гальваностатической кривой (область потенциалов положительнее 1.57 В) выражается криволинейным участком, соответствующим сосуществованию неравновесной фазы переменного состава.

В гальваностатических опытах при столь малой плотности тока заметна деградация при циклировании даже на первых пяти циклах. Характерно, что при этом по мере циклирования уменьшается количество электричества в двухфазной области (горизонтальный участок), а количество электричества в диапазоне потенциалов от 0.01 до 1.55 В остаётся постоянным. Качественно такая же картина наблюдалась при допировании титаната лития европием [3].

С увеличением плотности тока циклирования характер гальваностатических кривых изменяется: практически исчезает деградация при циклировании на первых циклах. Типичные данные для циклирования электрода на основе LTO-Nd 0.5 с плотностью тока 100 мА/г (0.625 C) приведены на рис. 4.

Здесь также отмечается необратимая ёмкость первого цикла, но она намного

меньше (55 мА·ч/г или около 40% от обратимой ёмкости), чем при плотности тока 20 мА/г. Анодные гальваностатические кривые для всех пяти циклов и катодные кривые для 2-го – 4-го циклов практически сливаются. В то же время с ростом плотности

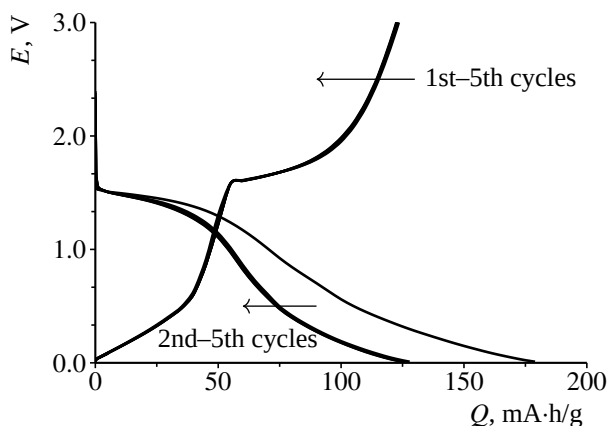


Рис. 4. Зарядные и разрядные кривые первых пяти циклов для образца LTO-Nd 0.5 при плотности тока 100 мА/г

Fig. 4. Charge and discharge curves for the initial 5 cycles of LTO-Nd 0.5 sample at the current density of 100 mA/g

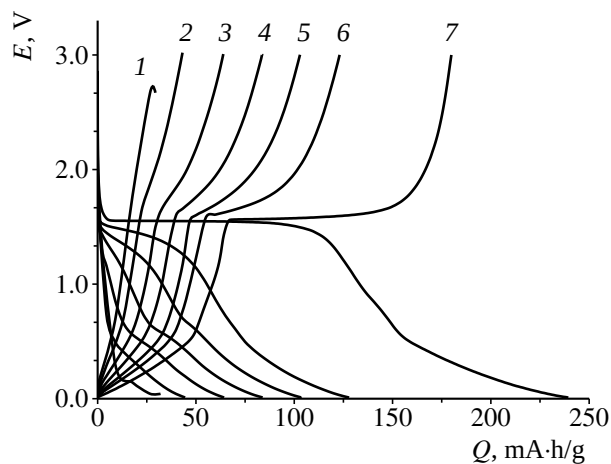


Рис. 5. Гальваностатические зарядные и разрядные кривые электрода на основе LTO-Nd 0.5 при разных плотностях тока: 1 – 20С, 2 – 10С, 3 – 5С, 4 – 2.5С, 5 – 1.25С, 6 – 0.625С, 7 – С/8 (1С соответствует плотности тока 160 мА/г)

Fig. 5. Charge and discharge curves of the LTO-Nd 0.5-based electrode at different current densities: 1 – 20C, 2 – 10C, 3 – 5C, 4 – 2.5C, 5 – 1.25C, 6 – 0.625C, 7 – C/8 (1C corresponds to 160 mA/g)

тока увеличивается степень неравновесности и сокращается горизонтальный участок.

Более наглядно влияние плотности тока на гальваностатическое поведение образца LTO-Nd 0.5 видно из рис. 5. (Следует заметить, что данные при плотности тока 3200 мА/г имеют значительную погрешность, связанную с дискретным характером регистрации гальваностатической кривой: кривая при этой плотности тока построена всего по пяти точкам.)

Как видно, с ростом плотности тока уменьшается ёмкость как в катодном, так и в анодном полуциклах, а общая необратимая ёмкость при всех плотностях тока более 100 мА/г становится ничтожной (рис. 6).

Зависимость разрядной ёмкости от плотности тока (при плотностях тока менее 1600 мА/г) формально описывается уравнением Пейкертта с показателем $\alpha = 0.27$, что типично для аккумуляторов (рис. 7).

Характерно, что с увеличением плотности тока разряда закономерно изменяется соотношение между количествами элек-

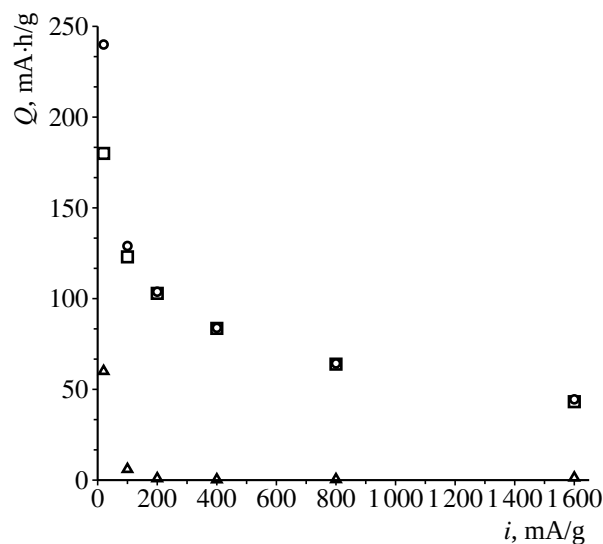


Рис. 6. Изменение катодной (кружки), анодной (квадраты) и необратимой (треугольники) ёмкости Q с ростом плотности тока i

Fig. 6. The changes of cathodic (circles), anodic (squares), and irreversible (triangles) capacity Q at current density growth i

тричества, затрачиваемыми на первом (Q_{a1}) и втором (Q_{a2}) линейном участках при потенциалах отрицательнее 1.55 В (рис. 8).

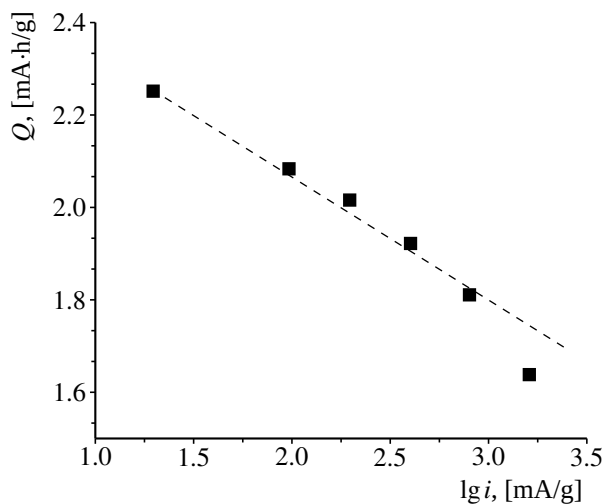


Рис. 7. Зависимость разрядной ёмкости электрода на основе LTO-Nd 0.5 от плотности тока в билигарифмических координатах

Fig. 7. The dependence of the discharge capacity of LTO-Nd 0.5-based electrode current density in bilogarithmic coordinates

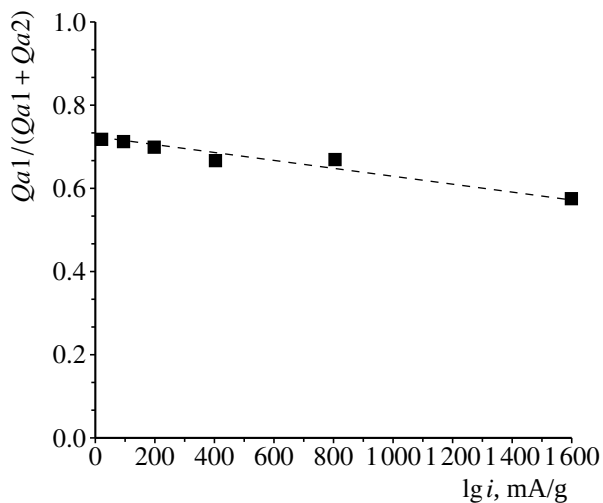


Рис. 8. Изменение соотношения между количествами электричества на начальных участках разрядных кривых с изменением плотности тока

Fig. 8. The correlation in amounts of charges at the initial sections of discharge curves at the changes of current density

Результаты гальваностатических исследований образца LTO-Nd 1 практически не отличались от результатов, полученных с образцом LTO-Nd 0.5. Дальнейшее увеличение содержания неодима приводило

к снижению способности к обратимому внедрению лития. Сводные данные о разрядной ёмкости всех изученных материалов при разных плотностях тока приведены на рис. 9. Видно, что оптимальное содержание неодима лежит в интервале от 0.5 до 1%.

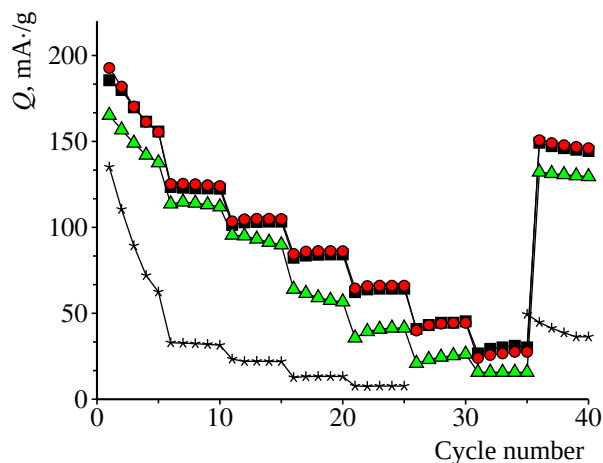


Рис. 9. Зависимость разрядной ёмкости от плотности тока для образцов LTO, допированных неодимом: кружки – LTO-Nd 0.5, квадраты – LTO-Nd 1, треугольники – LTO-Nd 1.5, звёздочки – LTO-Nd 2

Fig. 9. The dependence of the discharge capacity on the current density of Nd-doped LTO samples: circles – LTO-Nd 0.5, squares – LTO-Nd 1, triangles – LTO-Nd 1.5, stars – LTO-Nd 2

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В продолжение работ по допированию титаната лития редкоземельными элементами с целью оценить возможности обратимого внедрения лития в расширенных интервалах потенциалов (с соответствующим увеличением удельной ёмкости) исследованы образцы титаната лития, допированные неодимом. Уровень допирования изменялся от 0.5 до 2%. Установлено, что образцы с содержанием неодима 0.5–1.5% способны к обратимому циклированию в диапазоне потенциалов от 0.01 до 3 В (относительно литиевого электрода), причём наибольшей ёмкостью обладают образцы с содержанием неодима 0.5 и 1.0%. В целом электрохимическое поведение титаната лития, допированного неодимом, близко к поведению титаната лития, допированного европием.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kulova T. L., Kreshchenova Y. M., Kuz'mina A. A., Skundin A. M., Stenina I. A., Yaroslavtsev A. B. New high-capacity anode materials based on gallium-doped lithium titanate // *Mend. Commun.* 2016. Vol. 26. P. 238–239. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2016.05.005>
2. Kulova T. L., Kuz'mina A. A., Skundin A., Stenina I. A., Yaroslavtsev A. B. Electrochemical Behavior of Gallium-Doped Lithium Titanate in a Wide Range of Potentials // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2017. Vol. 12. P. 3197–3211. <https://doi.org/10.20964/2017.04.04>
3. 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 // *Журнал физической химии.* 2022. Т. 96. С. 1–8. <https://doi.org/10.31857/S0044453722020145>
4. Yi T.-F., Xie Y., Wu Q., Liu H., Jiang L., Ye M., 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. 220–226. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.04.101>
5. Иваненко В. И., Маслова М. В., Кунишина Г. Б., Владимирова С. В., Агафонов Д. В. Легированный лантаном (III) наноструктурированный анодный материал на основе $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ для литий-ионных источников тока // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2020. Т. 56. С. 523–529. <https://doi.org/10.31857/S0044185620040130>
6. Gao J., Ying J., Jiang C., Wan C. Preparation and characterization of spherical La-doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material for lithium ion batteries // *Ionics.* 2009. Vol. 15. P. 597–601. <https://doi.org/10.1007/s11581-008-0306-0>
7. Wang D., Zhang C., Zhang Y., Wang J., He D. Synthesis and electrochemical properties of La-doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as anode material for Li-ion battery // *Ceram. Int.* 2013. Vol. 39. P. 5145–5149. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.12.010>
8. Yao L., Ning Z., Guo S., Guo Y., Sun Y., Rambo C. R., Yuan T., Huang Z., Zhang C., He D. On the sol-gel synthesis mechanism of nanostructured $\text{Li}_{3.95}\text{La}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Ag}_{0.05}\text{O}_{12}$ with enhanced electrochemical performance for lithium ion battery // *Ceram. Int.* 2017. Vol. 43. P. 3393–3400. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.11.185>
9. Gao J., Jiang C., Wan C. Synthesis and Characterization of Spherical La-Doped Nanocrystalline $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ Compound for Lithium-Ion Batteries // *J. Electrochem. Soc.* 2010. Vol. 157. P. K39–K42. <https://doi.org/10.1149/1.3265458>
10. Zhang L., Zhang X., Tian G., Zhang Q., Knapp M., Ehrenberg H., Chen G., Shen Z., Yang G., Gu L., Du F. Lithium lanthanum titanate perovskite as an anode for lithium ion batteries // *Nat. Comm.* 2020. Vol. 11. Article number 3490. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-17233-1>
11. Wang Z., Yang W., Yang J., Zheng L., Sun K., Chen D., Sun L., Liu X. Tuning the crystal and electronic structure of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ via Mg/La codoping for fast and stable lithium storage // *Ceram. Int.* 2020. Vol. 46. P. 12965–12974. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.02.066>
12. Zhang Z., Xun R., Wang L., Meng Z. Construction of pseudocapacitive $\text{Li}_{2-x}\text{La}_x\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ anode for fast and super-stable lithium storage // *Ceram. Int.* 2021. Vol. 47. P. 662–669. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.08.174>
13. Wei G., Rambo C. R., Guo Y., Ning Z., Guo S., Zhao M., Huang Z., Zhang C., He D. Graphene coated $\text{La}^{3+}/\text{Sc}^{3+}$ co-doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anodes for enhanced Li-ion battery performance // *Materials Letters.* 2017. Vol. 193. P. 179–182. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.01.082>
14. Sovizi M. R., 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. 6525–6531. <https://doi.org/10.1007/s11664-018-6552-7>
15. Zhang Q., 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. 7816–7824.

REFERENCES

1. Kulova T. L., Kreshchenova Y. M., Kuz'mina A. A., Skundin A. M., Stenina I. A., Yaroslavtsev A. B. New high-capacity anode materials based on gallium-doped lithium titanate. *Mend. Commun.*, 2016, vol. 26, pp. 238–239. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2016.05.005>
2. Kulova T. L., Kuz'mina A. A., Skundin A., Stenina I. A., Yaroslavtsev A. B. Electrochemical Behavior of Gallium-Doped Lithium Titanate in a Wide Range of Potentials. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2017, vol. 12, pp. 3197–3211. <https://doi.org/10.20964/2017.04.04>
3. Kornev P. V., Kulova T. L., Kuz'mina A. A., Tusseeva E. K., Skundin A. M., Klimova V. M., Koshel' E. S. Europium-Doped Lithium Titanate as a Material for the Anodes of Lithium-Ion Batteries. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2022, vol. 96, pp. 435–441. <https://doi.org/10.1134/S0036024422020145>

4. Yi T.-F., Xie Y., Wu Q., Liu H., Jiang L., Ye M., 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, pp. 220–226. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.04.101>
5. Ivanenko V. I., Maslova M. V., Kunshina G. B., Vladimirova S. V., Agafonov D. V. Lanthanum(III)-Doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Based Nanostructured Anode Material for Lithium-Ion Current Sources. *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2020, vol. 56, pp. 951–956. <https://doi.org/10.1134/S2070205120040139>
6. Gao J., Ying J., Jiang C., Wan C. Preparation and characterization of spherical La-doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material for lithium ion batteries. *Ionics*, 2009, vol. 15, pp. 597–601. <https://doi.org/10.1007/s11581-008-0306-0>
7. Wang D., Zhang C., Zhang Y., Wang J., He D. Synthesis and electrochemical properties of La-doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as anode material for Li-ion battery. *Ceram. Int.*, 2013, vol. 39, pp. 5145–5149. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.12.010>
8. Yao L., Ning Z., Guo S., Guo Y., Sun Y., Rambo C. R., Yuan T., Huang Z., Zhang C., He D. On the sol-gel synthesis mechanism of nanostructured $\text{Li}_{3.95}\text{La}_{0.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Ag}_{0.05}\text{O}_{12}$ with enhanced electrochemical performance for lithium ion battery. *Ceram. Int.*, 2017, vol. 43, pp. 3393–3400. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.11.185>
9. Gao J., Jiang C., Wan C. Synthesis and Characterization of Spherical La-Doped Nanocrystalline $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ Compound for Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 2010, vol. 157, pp. K39–K42. <https://doi.org/10.1149/1.3265458>
10. Zhang L., Zhang X., Tian G., Zhang Q., Knapp M., Ehrenberg H., Chen G., Shen Z., Yang G., Gu L., Du F. Lithium lanthanum titanate perovskite as an anode for lithium ion batteries. *Nat. Comm.*, 2020, vol. 11, article no. 3490. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-17233-1>
11. Wang Z., Yang W., Yang J., Zheng L., Sun K., Chen D., Sun L., Liu X. Tuning the crystal and electronic structure of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ via Mg/La codoping for fast and stable lithium storage. *Ceram. Int.*, 2020, vol. 46, pp. 12965–12974. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.02.066>
12. Zhang Z., Xun R., Wang L., Meng Z. Construction of pseudocapacitive $\text{Li}_{2-x}\text{La}_x\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ anode for fast and super-stable lithium storage. *Ceram. Int.*, 2021, vol. 47, pp. 662–669. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.08.174>
13. Wei G., Rambo C. R., Guo Y., Ning Z., Guo S., Zhao M., Huang Z., Zhang C., He D. Graphene coated $\text{La}^{3+}/\text{Sc}^{3+}$ co-doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anodes for enhanced Li-ion battery performance. *Materials Letters*, 2017, vol. 193, pp. 179–182. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.01.082>
14. Sovizi M. R., 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, pp. 6525–6531. <https://doi.org/10.1007/s11664-018-6552-7>
15. Zhang Q., 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, pp. 7816–7824.

Поступила в редакцию 12.07.2022; одобрена после рецензирования 12.08.2022; принята к публикации 01.11.2022
The article was submitted 12.07.2022; approved after reviewing 12.08.2022; accepted for publication 01.11.2022