

ХИМИЯ
CHEMISTRYУДК 54.052/549.54-165.2:538.93
<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2020-64-1-42-49>Поступило в редакцию 12.06.2019
Received 12.06.2019**И. В. Мацукевич, член-корреспондент А. И. Кулак, О. В. Полховская, Д. А. Кулёмин***Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси,
Минск, Республика Беларусь***СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ ТИТАНАТОВ ЛИТИЯ**

Аннотация. Анодные материалы со шпинельной структурой $\text{Li}_2\text{MTi}_3\text{O}_8$ (M – двухвалентный металл) являются перспективными для хранения электроэнергии от возобновляемых источников, для портативной электроники и электромобилей. В настоящей работе мезопористые порошки титанатов лития $\text{Li}_2\text{MTi}_3\text{O}_8$ (M – Co, Cu, Zn) шпинельной структуры получены методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) из глицин-цитрат-нитратных смесей и для сопоставления золь-гель методом, изучена их кристаллическая структура, фазовый состав, термическая стабильность, микроструктура и дисперсность. Установлено, что метод СВС синтеза титанатов лития имеет ряд преимуществ по сравнению с золь-гель методом, включая отсутствие необходимости использования растворителей, пониженную агрегацию частиц, более высокую удельную поверхность и малую насыпную плотность получаемых порошков.

Ключевые слова: анодные материалы, литий-ионные источники тока, золь-гель метод, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, шпинели

Для цитирования: Сравнительный анализ методов получения титанатов лития / И. В. Мацукевич [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2020. – Т. 64, № 1. – С. 42–49. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2020-64-1-42-49>

Irina V. Matsukevich, Corresponding Member Anatoly I. Kulak, Olga V. Polhovskaya, Denis A. Kuliomin*Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus***COMPARATIVE ANALYSIS OF THE METHODS OF PRODUCING LITHIUM TITANATES**

Abstract. Anodic materials with spinel structure $\text{Li}_2\text{MTi}_3\text{O}_8$ (M – divalent metal) are promising for storing electricity from renewable energy sources, for portable electronics and electric vehicles. In this work, mesoporous lithium titanates $\text{Li}_2\text{MTi}_3\text{O}_8$ (M – Co, Cu, Zn) powders with spinel structure were prepared by the method of self-propagating high-temperature synthesis (SHS) from the glycine-citrate-nitrate mixtures and, for comparison, by the sol-gel method. Their crystal structure, phase composition, thermal stability, microstructure and dispersion were studied. It was established that the SHS method of preparation of lithium titanates has several advantages over the sol-gel method because there is no need to use any solvents; it is possible to reduce particle aggregation, to increase specific surface and to reduce bulk density of the obtained powders.

Keywords: anode materials, lithium-ion current sources, sol-gel method, self-propagating high-temperature synthesis, spinel

For citation: Matsukevich I. V., Kulak A. I., Polhovskaya O. V., Kuliomin D. A. Comparative analysis of the methods of producing lithium titanates. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2020, vol. 64, no. 1, pp. 42–49 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2020-64-1-42-49>

Введение. Титанаты лития $\text{Li}_2\text{MTi}_3\text{O}_8$ (M – двухвалентный металл) со структурой шпинели вызывают значительный интерес в качестве материала для создания анодов литий-ионных батарей. Наличие сформированной в тетраэдрических позициях ионами лития и двухвалентного металла (Co, Cu, Zn, Mg) трехмерной сети каналов обеспечивает эффективную интеркаляцию лития при весьма незначительных (менее 1 %) изменениях параметров элементарной ячейки и позволяет достичь высокой устойчивости к многократным зарядно-разрядным циклам [1–5].

Кроме того, титанаты лития перспективны для приготовления высокотемпературной микроволновой керамики, обладающей весьма низкими значениями диэлектрических потерь и низким температурным коэффициентом резонансной частоты при относительно высоких значениях диэлектрической проницаемости [6–9].

Для получения титанатов лития в ряде работ используется метод высокотемпературного твердотельного синтеза, обеспечивающий формирование плотной керамики спеканием стехиометрической смеси порошков диоксида титана, карбоната лития с оксидом либо ацетатом цинка (синтез $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ [3; 5; 6; 9]), с оксидом либо ацетатом кобальта (синтез $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$ [7; 10]), с оксидами меди и цинка (синтез $\text{Li}_2\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Ti}_3\text{O}_8$ [11]). Наряду с керамическим методом для получения титанатов лития с повышенной пористостью и электрохимической активностью для использования в качестве анодного материала литий-ионных источников тока применялся золь-гель метод [1; 4; 12; 13]. Источником титана в этом методе служили алкоксиды титана – тетрабутоксититан (ТБТ) либо тетра-*i*-пропоксититан (ТиПТ), другие металлы вводились в виде ацетатов, причем золь-гель процесс осуществлялся при минимальном количестве воды [4; 13] либо в этаноле [1; 12]. В неводной среде осуществлялся синтез $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ путем трансформации ТиПТ в цитратную форму с последующим введением карбоната лития и ацетата цинка и термообработкой при 100 °С в этиленгликоле, приводящей к образованию полимерного прекурсора, который затем разлагался при 500–1000 °С [14; 15]. Подобный прием трансформации ТБТ в цитратную форму с введением в реакционную смесь нитратов кобальта и лития, а также лимонной кислоты (хелатирующий агент) с последующим упариванием и зажиганием смеси, нагретой до 250 °С, был применен для синтеза $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$ [2].

Использование процессов горения в синтезе сложнооксидных соединений, таких как титанаты лития, открывает дополнительные возможности в обеспечении пористой структуры электродных материалов, снижении продолжительности их синтеза, минимизации использования органических растворителей. Цель данной работы состояла в получении наноструктурированных порошков титанатов $\text{Li}_2\text{MTi}_3\text{O}_8$ (M – Co, Cu, Zn) методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) из глицин-цитрат-нитратных композиций без предварительного растворения исходных компонентов и для сопоставления получения аналогичных материалов модифицированным золь-гель методом.

Материалы и методы исследования. В качестве исходных материалов использовали тетрабутоксититан $\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$ (ч.), нитраты металлов $\text{LiNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч. д. а.), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч. д. а.), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч. д. а.), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч. д. а.), лимонную кислоту (х. ч.), глицин (ч. д. а.) и изопропиловый спирт (х. ч.).

Для получения титанатов методом СВС смешивали предварительно измельченные нитраты металлов, лимонную кислоту и глицин в соотношении $n(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7) / n(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}) \approx 1 / 1$. Затем в эту смесь вводили тетрабутоксититан и растиранием доводили до однородной массы, которую прогревали в открытом сосуде на воздухе при температуре 200 °С. После сгущения смесь самовозгоралась с достижением температуры вплоть до 800 °С. Образовавшийся ксерогель подвергали дополнительной термообработке в течение 3 ч при 500–1100 °С и тщательно размалывали настольной вибрационной мельницей DDR-GM 9458 в течение 10 мин.

Для получения титанатов золь-гель методом в изопропанольный 2,6 М раствор ТБТ в стехиометрическом соотношении добавляли нитраты лития, кобальта, меди либо цинка, а также лимонную кислоту, взятую с 20 %-ным избытком $n(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7) / \Sigma n(\text{Me}) = 1,2 / 1$. После тщательного перемешивания смесь упаривали, продолжая ее перемешивать на магнитной мешалке ИКА С-MAG HS-7, что приводило к превращению раствора в гель, который далее вспенивался и затвердевал. Образовавшийся ксерогель выдерживали при температуре 350 °С в течение 4 ч, перетирали до однородного порошка и прокаливали в течение 3 ч при 600 и 1100 °С с последующим тщательным измельчением настольной вибрационной мельницей DDR-GM 9458.

Рентгенофазовый анализ порошков проводили на дифрактометре Bruker D8 XRD Advance (CuK_α -излучение). Теоретическую (рентгеновскую) плотность ρ^r образцов рассчитывали по формуле $\rho^r = Mz / VN_A$, где M – масса формульной единицы вещества; z – число формульных единиц, приходящихся на элементарную ячейку; V – объем элементарной ячейки; N_A – число Авогадро.

Гранулометрический состав порошков определяли лазерным анализатором размера частиц Analysette 22 compact (Fritsch, Германия). Насыпную плотность измеряли в соответствии с ГОСТ 19440–94.

Микроструктуру порошков исследовали на сканирующем электронном микроскопе MIRA Tescan (Чехия) при ускоряющем напряжении 20 кВ.

Термогравиметрический анализ и дифференциальную сканирующую калориметрию проводили на синхронном термическом анализаторе NETZSCH STA 409 PC Luxx (Германия) в динамической воздушной атмосфере при нагреве от 20 до 1000 °С со скоростью 10 град/мин.

Адсорбционные свойства образцов определяли на анализаторе поверхности и пористости ASAP 2020 MP (Micromeritics, США) по изотермам низкотемпературной (–196 °С) физической адсорбции-десорбции азота. Удельную поверхность определяли методом Брунауэра–Эммета–Теллера; удельный объем, средний диаметр пор и их распределение по размерам определяли методом Барретта–Джойнер–Халенды, используя десорбционную ветвь изотермы в модели цилиндрических пор. Перед анализом образцы вакуумировали в течение 1 ч при температуре 200 °С и давлении 0,13 Па.

Результаты и их обсуждение. По результатам РФА (рис. 1) после финишной термообработки при температуре 1100 °С образцы кобальт- и цинксодержащих титанатов лития были однофазными (в пределах чувствительности РФА) и имели структуру $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$ ¹ с кристаллической решеткой типа шпинели (пространственная группа $R\bar{4}_32$); медьсодержащие титанаты лития имели структуру $\text{Li}_2\text{CuTi}_3\text{O}_8$ ² и характеризовались наличием включений примесной фазы Li_2TiO_3 ³. Параметр элементарной ячейки синтезированных сложных оксидов составил 0,8357–0,8375 нм (таблица), что хорошо согласуется с результатами ряда работ [4; 11; 12; 16–19].

Значения параметров кристаллической структуры (a , V), размеры преобладающей фракции частиц ($r^{\text{пр}}$), удельная поверхность ($A_{\text{БЕТ}}$), общий объем пор ($V_{\text{sp des}}$), средний диаметр пор ($D_{\text{sp des}}$), рентгеновская плотность (ρ^r , г/см³) и насыпная плотность (ρ^b , г/см³) титанатов $\text{Li}_2M\text{Ti}_3\text{O}_8$ (M – Co, Cu, Zn), полученных различными методами после термообработки при 1100 °С

The parameters of the crystal structure (a , V), the size of the predominant fraction of particles ($r^{\text{пр}}$), specific surface area ($A_{\text{БЕТ}}$), total pore volume ($V_{\text{sp des}}$), average pore diameter ($D_{\text{sp des}}$), X-ray density (ρ^r , g/cm³) and bulk density (ρ^b , g/cm³) of $\text{Li}_2M\text{Ti}_3\text{O}_8$ titanates (M – Co, Cu, Zn) obtained by various methods after heat treatment at 1100 °С

Состав Composition	Метод получения Production method	a , нм	V , нм ³	$r^{\text{пр}}$, мкм	$A_{\text{БЕТ}}$, м ² /г	$V_{\text{sp des}}$, см ³ /г	$D_{\text{sp des}}$, нм	ρ^r , г/см ³	ρ^b , г/см ³
$\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$	Золь-гель метод	0,8375(1)	0,5874(1)	28	6	0,004	2,4	3,8945	1,46
	СВС-метод	0,8365(1)	0,5852(1)	8	12	0,011	3,8	3,9092	0,83
$\text{Li}_2\text{CuTi}_3\text{O}_8$	Золь-гель метод	0,8369(1)	0,5862(1)	28	–	–	–	3,9547	1,42
	СВС-метод	0,8359(1)	0,5842(1)	18	–	–	–	3,9683	1,30
$\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$	Золь-гель метод	0,8357(1)	0,5881(1)	21	–	–	–	3,9685	1,42
	СВС-метод	0,8374(1)	0,5871(1)	6	11	0,012	4,3	3,9694	0,70

Согласно данным термического анализа ксерогеля, полученного термообработкой глицин-цитрат-нитратной смеси при синтезе $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ СВС-методом, разложение ксерогеля протекает в три этапа (рис. 2, а). На первом этапе (от комнатной температуры до 370 °С) выделяется свободная и связанная вода, содержание которой в данном прекурсорке достигает 8,5 %. Потеря массы на втором этапе (370–540 °С) составляет примерно 27 % и сопровождается выраженным экзотермическим эффектом, обусловленным окислением органических компонентов кислородом воздуха, а также кислородом, выделяющимся при разложении нитратов лития и цинка. Небольшая потеря массы (около 2,5 %) на третьем этапе может быть связана с окислением остаточных органических компонентов, а сопровождающие ее слабые эндо- и экзотермические пики при температуре 635 и 650 °С, вероятно, связаны с совершенствованием структуры и повышением фазовой чистоты в ходе полиморфных превращений титаната лития-цинка $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$.

¹ Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standard: Card № 00-049-0449.

² Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standard: Card № 01-049-0448.

³ Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standard: Card № 00-033-0831.

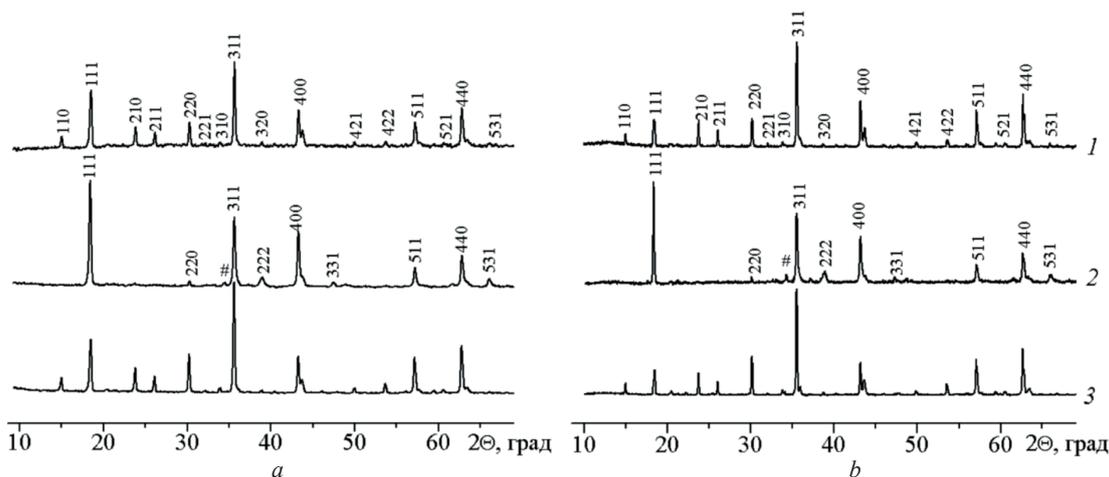


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы титанатов лития $\text{Li}_2\text{MTi}_3\text{O}_8$ (M – Co (1), Cu (2), Zn (3)), полученных золь-гель методом (а) и СВС-методом из глицин-цитрат-нитратных смесей (b). # – Li_2TiO_3

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of lithium titanates $\text{Li}_2\text{MTi}_3\text{O}_8$ (M – Co (1), Cu (2), Zn (3)), obtained by the sol-gel method (a) and by the SHS-method from glycine-citrate-nitrate mixtures (b). # – Li_2TiO_3

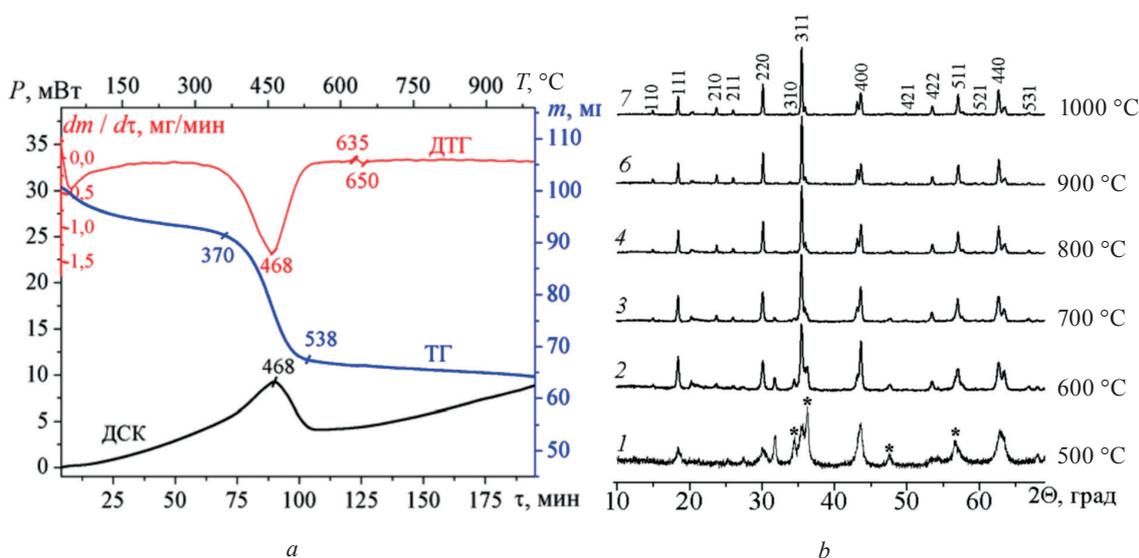


Рис. 2. Результаты термического анализа (а) и рентгеновские дифрактограммы (b) прекурсора $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$, полученного СВС-методом из глицин-цитрат-нитратных смесей. * – ZnO

Fig. 2. The results of thermal analysis (a) and X-ray diffraction patterns (b) of the $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ precursor obtained by the SHS method from glycine-citrate-nitrate mixtures. * – ZnO

Данные термического анализа хорошо согласуются с результатами РФА, представленными на рис. 2, b. Образование целевой фазы $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ начинается уже при температуре 500 °C и практически заканчивается полностью после термообработки при температуре 700 °C. На дифрактограмме 1 (рис. 2, b) в значительном количестве присутствуют пики, характерные ZnO, что, очевидно, свидетельствует о недостаточном времени для протекания твердофазной реакции в течение СВС-процесса¹.

Размеры преобладающей фракции частиц титанатов лития $\text{Li}_2\text{MTi}_3\text{O}_8$ (M – Co, Cu, Zn) значительно зависели от метода получения – порошки титанатов лития, полученные СВС-методом из глицин-цитрат-нитратных смесей, характеризовались меньшими размерами спеченных агрегатов и меньшими величинами насыпной плотности (таблица).

¹ Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standard: Card № 01-079-2205.

По результатам исследования порошков титанатов лития $\text{Li}_2\text{MTi}_3\text{O}_8$ (M – Co, Zn) методом низкотемпературной адсорбции-десорбции молекулярного азота установлено, что они являются мезопористыми со средним диаметром пор 2,4–4,3 нм (таблица). Значения удельной поверхности изученных материалов составили 6–12 м²/г и незначительно зависели от химического состава, причем в случае $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$, полученного СВС-методом были в два раза большими, чем для порошка, полученного золь-гель методом (таблица).

Для цинксодержащего титаната лития, полученного СВС-методом из механических глицин-цитрат-нитратных смесей, после отжига при 1100 °С величина удельной поверхности составила 11 м²/г. Такое значение хорошо согласуется с результатами работы [14], авторы которой установили экспоненциальное уменьшение величины удельной поверхности в температурной области 500–600 °С. При дальнейшем увеличении температуры отжига значения удельной поверхности практически не изменялись и составляли около 6 м²/г [14].

На микрофотографиях порошков $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$ и $\text{Li}_2\text{CuTi}_3\text{O}_8$, полученных различными методами, видно, что медьсодержащий титанат лития характеризуется лучшей спекаемостью (рис. 3), чем кобальтсодержащий. Из сопоставления рис. 3, *a* и 3, *c* следует, что спеченные агломераты сложных оксидов, полученных золь-гель методом, имеют более крупные частицы, по сравнению с порошками титанатов лития, полученных СВС-методом из глицин-цитрат-нитратных смесей.

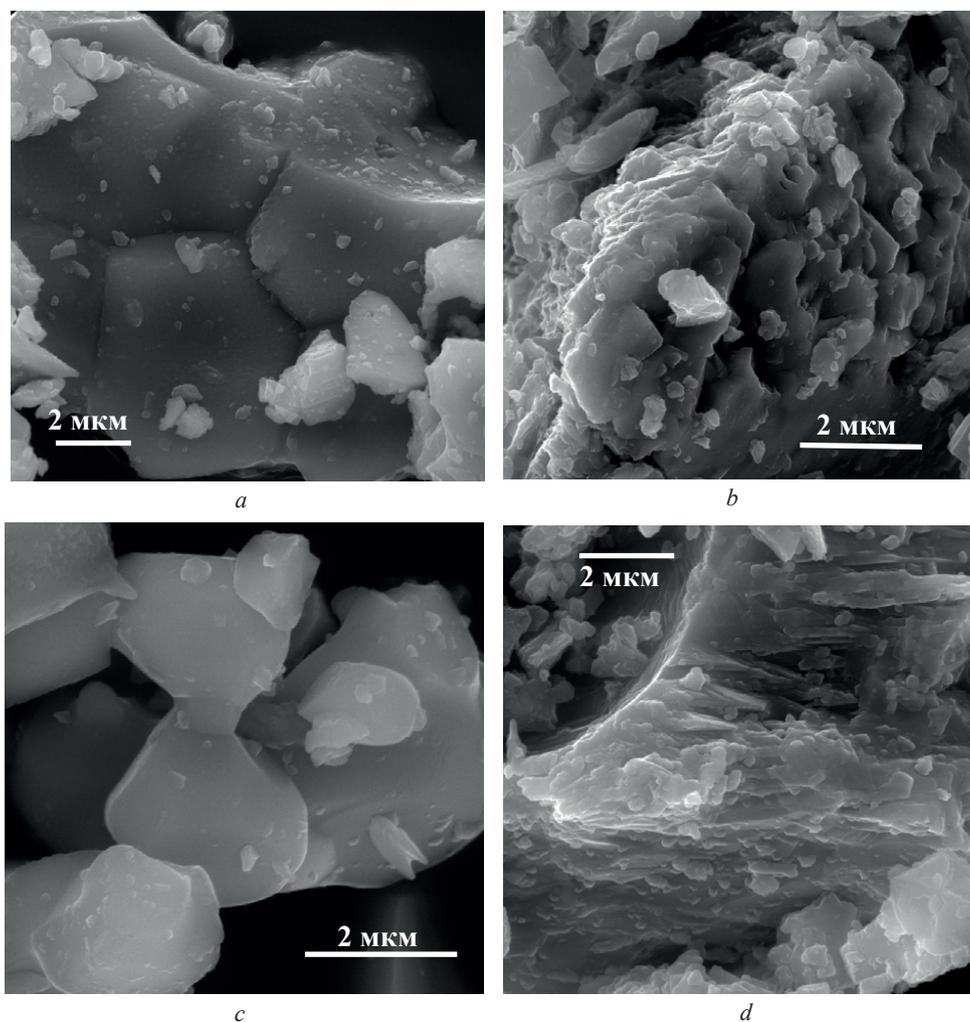


Рис. 3. Электронные микрофотографии титанатов лития $\text{Li}_2\text{MTi}_3\text{O}_8$ (M – Co (*a*, *c*), Cu (*b*, *d*)), полученных золь-гель методом (*a*, *b*) и СВС-методом из глицин-цитрат-нитратных смесей (*c*, *d*)

Fig. 3. SEM micrographs of lithium titanium $\text{Li}_2\text{MTi}_3\text{O}_8$ (M – Co (*a*, *c*), Cu (*b*, *d*)) obtained by the sol-gel method (*a*, *b*) and by the SHS method from glycine-citrate-nitrate mixtures (*c*, *d*)

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют, что СВС-метод синтеза шпинелей $\text{Li}_2\text{MTi}_3\text{O}_8$ из глицин-цитрат-нитратных смесей является более технологичным по сравнению с золь-гель методом, поскольку он характеризуется явным преимуществом – отсутствием органического или другого растворителя и позволяет получать порошки с большей удельной поверхностью и меньшей степенью агрегации частиц. Вероятно, именно наличие в исходной смеси глицина обеспечивает образование газообразных продуктов в процессе горения, приводя к формированию порошка с более развитой поверхностью и низкой насыпной плотностью.

Заключение. Показана возможность получения порошков титанатов лития $\text{Li}_2\text{MTi}_3\text{O}_8$ (M – Co, Cu, Zn) методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из глицин-цитрат-нитратных смесей. Полученные порошки, термообработанные при 1100 °С, являются мезопористыми со средним диаметром пор 2,4–4,3 нм и удельной поверхностью 6–12 м²/г, шпинельной кристаллической решеткой, однофазные. Метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза титанатов лития характеризуется рядом преимуществ по сравнению с золь-гель методом, включая отсутствие необходимости использования растворителей, пониженной агрегацией частиц, большей их пористостью и удельной поверхностью.

Благодарности. Авторы выражают благодарность Т. Ф. Кузнецовой за помощь в исследовании адсорбционных свойств. Работа выполнена в рамках международного белорусско-египетского проекта фундаментальных научных исследований НАН Беларуси «Разработка наноструктурных материалов для высокопроизводительных систем хранения энергии».

Acknowledgments. The authors are very grateful to T. F. Kuznetsova for assistance in investigating the adsorption properties. The work was done within the framework of the International Belarus–Egypt Project of the Fundamental Research of the National Academy of Sciences of Belarus “Developing the Nanostructure Materials for High-Performance Systems of Energy Storage”.

Список использованных источников

1. Synthesis and electrochemical properties of $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ fibers as an anode material for lithium-ion batteries / L. Wang [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2011. – Vol. 56, N 15. – P. 5343–5346. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.03.122>
2. Structure, Stoichiometry, and Electrochemical Performance of $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$ as an Anode Material for Lithium-Ion Batteries / J. Wang [et al.] // *ChemPlusChem*. – 2013. – Vol. 78, N 12. – P. 1530–1535. <https://doi.org/10.1002/cplu.201300235>
3. Tang, H. Effect of different carbon sources on electrochemical properties of $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8/\text{C}$ anode material in lithium-ion batteries / H. Tang, Z. Tang // *J. Alloys and Compounds*. – 2014. – Vol. 613. – P. 267–274. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.06.050>
4. Effect of Particle Size on the Conductive and Electrochemical Properties of $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ / P. A. Nikiforova [et al.] // *Inorg. Mater.* – 2016. – Vol. 52, N 11. – P. 1137–1142. <https://doi.org/10.1134/s002016851611011x>
5. Influence of operating temperature on $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ anode performance and high-rate charging activity of Li-ion battery / A. I. Inamdar [et al.] // *Ceramics International*. – 2018. – Vol. 44, N 15. – P. 18625–18632. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.087>
6. Sumesh, G. Microwave dielectric properties of novel temperature stable high Q $\text{Li}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Ti}_3\text{O}_8$ and $\text{Li}_2\text{A}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_3\text{O}_8$ ($A = \text{Mg, Zn}$) ceramics / G. Sumesh, T. S. Mailadil // *J. Europ. Ceram. Soc.* – 2010. – Vol. 30, N 12. – P. 2585–2592. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.05.010>
7. Microwave dielectric properties and low temperature sintering behavior of $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$ ceramic / L. Fang [et al.] // *J. Alloys and Compounds*. – 2011. – Vol. 509, N 5. – P. 1880–1884. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.10.078>
8. Structural Dependence of Microwave Dielectric Properties of Spinel-Structured $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ Ceramic: Crystal Structure Refinement and Raman Spectroscopy Study / X. Lu [et al.] // *J. Electr. Mater.* – 2016. – Vol. 45, N 2. – P. 940–946. <https://doi.org/10.1007/s11664-015-4232-4>
9. Bari, M. Phase Evolution, Microstructure, and Microwave Dielectric Properties of Reaction-Sintered $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ Ceramic Obtained Using Nanosized TiO_2 Reagent / M. Bari, E. Taheri-Nassaj, H. Taghipour-Armaki // *J. Electr. Mater.* – 2015. – Vol. 44, N 10. – P. 3670–3676. <https://doi.org/10.1007/s11664-015-3885-3>
10. Reeves, N. Order–disorder transition in the complex lithium spinel $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$ / N. Reeves, D. Pasero, A. R. West // *J. Solid State Chemistry*. – 2007. – Vol. 180, N 6. – P. 1894–1901. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.04.015>
11. Adjustable dielectric properties of $\text{Li}_2\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Ti}_3\text{O}_8$ ($x = 0$ to 1) ceramics with low sintering temperature / L. Fang [et al.] // *Ceram. Int.* – 2012. – Vol. 38, N 8. – P. 6431–6434. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.05.018>
12. One step sol-gel synthesis of $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8/\text{C}$ nanocomposite with enhanced lithium-ion storage properties / Y. Xu [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2013. – Vol. 88. – P. 74–78. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.10.044>
13. Электрохимические свойства наноматериалов $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8/\text{C}$ / И. А. Стенина [и др.] // *Российские нанотехнологии*. – 2017. – Т. 12, № 11–12. – С. 30–37.
14. Synthesis and characterization of $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ spinel using the modified polymeric precursor method / M. S. C. Camara [et al.] // *Mater. Chem. Phys.* – 2003. – Vol. 82, N 1. – P. 68–72. [https://doi.org/10.1016/s0254-0584\(03\)00144-5](https://doi.org/10.1016/s0254-0584(03)00144-5)

15. Room Temperature Photoluminescence of the $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ Spinel: Experimental and Theoretical Study / M. S. C. Camara [et al.] // Intern. J. Quantum Chem. – 2005. – Vol. 103, N 5. – P. 580–587. <https://doi.org/10.1002/qua.20549>
16. Effects of TiO_2 starting materials on the synthesis of $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ for lithium ion battery anode / L. Wang [et al.] // Ceram. Int. – 2016. – Vol. 42, N 15. – P. 16872–16881. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.07.184>
17. Synthesis and characterization of $\text{Li}_2\text{Zn}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_8$ anode material via a sol-gel method / Y. Li [et al.] // Electrochimica Acta. – 2015. – Vol. 167. – P. 201–206. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.03.138>
18. Comparative study of $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ anode material with good high rate capacities prepared by solid state, molten salt and sol-gel methods / T. Liu [et al.] // J. Electroanal. Chem. – 2016. – Vol. 771. – P. 10–16. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.03.036>
19. Solid state synthesis of $\text{Li}_2\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_8$ and $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$ and their comparative lithium storage properties / W. Chen [et al.] // Ceram. Int. – 2014. – Vol. 40, N 8. – P. 13757–13761. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.05.083>

References

1. Wang L., Wu L., Li Z., Lei G., Xiao Q., Zhang P. Synthesis and electrochemical properties of $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ fibers as an anode material for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 2011, vol. 56, no. 15, pp. 5343–5346. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.03.122>
2. Wang J., Zhao H., Shen Y., Du Zh., Chen X., Xia Q. Structure, Stoichiometry, and Electrochemical Performance of $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$ as an Anode Material for Lithium-Ion Batteries. *ChemPlusChem*, 2013, vol. 78, no. 12, pp. 1530–1535. <https://doi.org/10.1002/cplu.201300235>
3. Tang H., Tang Z. Effect of different carbon sources on electrochemical properties of $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8/\text{C}$ anode material in lithium-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, vol. 613, pp. 267–274. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.06.050>
4. Nikiforova P. A., Stenina I. A., Kulova T. L., Skundin A. M., Yaroslavtsev A. B. Effect of Particle Size on the Conductive and Electrochemical Properties of $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$. *Inorganic Materials*, 2016, vol. 52, no. 11, pp. 1137–1142. <https://doi.org/10.1134/s002016851611011x>
5. Inamdar A. I., Ahmed A. T. A., Chavan H. S., Jo Y., Cho S., Kim J., Pawar S. M., Hou B., Cha S. N., Kim H., Im H. Influence of operating temperature on $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ anode performance and high-rate charging activity of Li-ion battery. *Ceramics International*, 2018, vol. 44, no. 15, pp. 18625–18632. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.087>
6. Sumesh G., Mailadil T. S. Microwave dielectric properties of novel temperature stable high Q $\text{Li}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Ti}_3\text{O}_8$ and $\text{Li}_2\text{A}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_3\text{O}_8$ (A = Mg, Zn) ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2010, vol. 30, no. 12, pp. 2585–2592. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.05.010>
7. Fang L., Chu D., Zhou H., Chen X., Yang Z. Microwave dielectric properties and low temperature sintering behavior of $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$ ceramic. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, vol. 509, no. 5, pp. 1880–1884. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.10.078>
8. Lu X., Zheng Y., Huang Q., Dong Z. Structural Dependence of Microwave Dielectric Properties of Spinel-Structured $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ Ceramic: Crystal Structure Refinement and Raman Spectroscopy Study. *Journal of Electronic Materials*, 2016, vol. 45, no. 2, pp. 940–946. <https://doi.org/10.1007/s11664-015-4232-4>
9. Bari M., Taheri-Nassaj E., Taghipour-Armaki H. Phase Evolution, Microstructure, and Microwave Dielectric Properties of Reaction-Sintered $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ Ceramic Obtained Using Nanosized TiO_2 Reagent. *Journal of Electronic Materials*, 2015, vol. 44, no. 10, pp. 3670–3676. <https://doi.org/10.1007/s11664-015-3885-3>
10. Reeves N., Pasero D., West A. R. Order–disorder transition in the complex lithium spinel $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$. *Journal of Solid State Chemistry*, 2007, vol. 180, no. 6, pp. 1894–1901. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.04.015>
11. Fang L., Liu Q., Tang Y., Zhang H. Adjustable dielectric properties of $\text{Li}_2\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Ti}_3\text{O}_8$ ($x = 0$ to 1) ceramics with low sintering temperature. *Ceramics International*, 2012, vol. 38, no. 8, pp. 6431–6434. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.05.018>
12. Xu Y., Hong Zh., Xia L., Yang J., Wei M. One step sol-gel synthesis of $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8/\text{C}$ nanocomposite with enhanced lithium-ion storage properties. *Electrochimica Acta*, 2013, vol. 88, pp. 74–78. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.10.044>
13. Stenina I. A., Nikiforova P. A., Kulova T. L., Skundin A. M., Yaroslavcev A. B. Electrochemical properties of nano-materials $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8/\text{C}$. *Rossijskie nanotekhnologii = Russian nanotechnology*, 2017, vol. 12, no. 11–12, pp. 30–37 (in Russian).
14. Camara M. S. C., Lisboa-Filho P. N., Cabrelon M. D., Gama L., Ortiz W. A., Paiva-Santos C. O., Leite E. R., Longo E. Synthesis and characterization of $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ spinel using the modified polymeric precursor method. *Materials Chemistry and Physics*, 2003, vol. 82, no. 1, pp. 68–72. [https://doi.org/10.1016/s0254-0584\(03\)00144-5](https://doi.org/10.1016/s0254-0584(03)00144-5)
15. Camara M. S. C., Gurgel M. F. C., Lazaro S. R., Boschi T. M., Pizani P. S., Leite E. R., Beltran A., Longo E. Room Temperature Photoluminescence of the $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ Spinel: Experimental and Theoretical Study. *International Journal of Quantum Chemistry*, 2005, vol. 103, no. 5, pp. 580–587. <https://doi.org/10.1002/qua.20549>
16. Wang L., Meng Zh., Wang H., Li X., Zang G. Effects of TiO_2 starting materials on the synthesis of $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ for lithium ion battery anode. *Ceramics International*, 2016, vol. 42, no. 15, pp. 16872–16881. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.07.184>
17. Li Y., Du Ch., Liu J., Zhang F., Xu Q., Qu D., Zhang X., Tang Zh. Synthesis and characterization of $\text{Li}_2\text{Zn}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_8$ anode material via a sol-gel method. *Electrochimica Acta*, 2015, vol. 167, pp. 201–206. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.03.138>

18. Liu T., Tang H., Zan L., Tang Zh. Comparative study of $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ anode material with good high rate capacities prepared by solid state, molten salt and sol-gel methods. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2016, vol. 771, pp. 10–16. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.03.036>

19. Chen W., Du R., Ren W., Liang H., Xu B., Shu J., Wang Zh. Solid state synthesis of $\text{Li}_2\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_8$ and $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$ and their comparative lithium storage properties. *Ceramics International*, 2014, vol. 40, no. 8, pp. 13757–13761. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.05.083>

Информация об авторах

Мацукевич Ирина Васильевна – канд. хим. наук, заведующий лабораторией. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: irinavas.k1975@gmail.com.

Кулак Анатолий Иосифович – член-корреспондент, д-р хим. наук, профессор, директор. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kulak@igic.bas-net.by.

Полховская Ольга Васильевна – мл. науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: polhovskyaolga@mail.ru.

Кулёмин Денис Александрович – мл. науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kuliomin.d.a@gmail.com.

Information about the authors

Matsukevich Irina V. – Ph. D. (Chemistry), Head of the Laboratory. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: irinavas.k1975@gmail.com.

Kulak Anatoly I. – Correspondent Member, D. Sc. (Chemistry), Professor, Director. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kulak@igic.bas-net.by.

Polhovskya Olga V. – Junior researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: polhovskyaolga@mail.ru.

Kuliomin Denis A. – Junior researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kuliomin.d.a@gmail.com.