Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения
Российской академии наук

На правах рукописи



Цыдыпылов Дмитрий Зоригтоевич

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИОБИЙСОДЕРЖАЩИХ АНОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

1.4.15. Химия твердого тела

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель
Доктор химических наук
Косова Нина Васильевна

Новосибирск – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ ... 4
Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР ... 10
1.1. Принцип работы ЛИА и его характеристики ... 10
1.2. Классификация анодных материалов ... 15
1.3. Интеркаляционные анодные материалы на основе оксидов переходных металлов ... 17
1.3.1. Смешанные оксиды титана и ниобия ... 18
1.3.2. PNb_9O_{25} и его изоструктурные аналоги ... 34
1.3.3. Смешанные оксиды ниобия и вольфрама ... 38
1.3.4. Полиморфные модификации Nb_2O_5 ... 53
1.3.5. Прочие ниобийсодержащие соединения ... 61
1.4. Методы синтеза оксидных электродных материалов ... 63
1.5. Недостатки и способы улучшения фаз Уодсли-Рота ... 68
1.6. Заключение к литературному обзору ... 76
Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ ... 78
2.1. Реагенты и условия синтеза ... 78
2.2. Физико-химические методы исследования ... 79
2.2.1. Рентгеновская порошковая дифракция ... 79
2.2.2. Сканирующая электронная микроскопия ... 79
2.2.3. Гранулометрический анализ ... 79
2.2.4. Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса ... 80
2.2.5. Спектроскопия ядерного гамма-резонанса ... 80
2.2.6. Гальваностатическое циклирование ... 80
2.2.7. Гальваностатическое прерывистое титрование ... 81
2.3. Расчетные методы исследования ... 83
2.3.1. Анализ методом валентных усилий связи ... 83
2.3.2. Метод полиэдров Вороного-Дирихле ... 84
2.3.3. Метод теории функционала плотности ... 84
Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ ... 86
3.1. Синтез, структура и электрохимические свойства $TiNb_2O_7$ ... 86
3.1.1. Синтез и кристаллическая структура ... 86
3.1.2. Морфология ... 91
3.1.3. Электрохимические свойства ... 92
3.1.4. Заключение к разделу 3.1 ... 95

3.2. Структура и электрохимические свойства $TiNb_2O_7$, допированного катионами V^{5+} 96
3.2.1. Кристаллическая и электронная структура 96
3.2.2. Морфология 102
3.2.3. Электрохимические свойства 105
3.2.4. Заключение к разделу 3.2 108
3.3. Структура и электрохимические свойства $Fe_yTi_{2-2y}Nb_{10+y}O_{29}$ 110
3.3.1. Синтез, кристаллическая и локальная структура 110
3.3.2. Морфология 113
3.3.3. Электрохимические свойства 115
3.3.4. Анализ путей миграции лития 119
3.3.5. Заключение к разделу 3.3 121
ЗАКЛЮЧЕНИЕ 123
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ 125
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 126

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Загрязнение окружающей среды и энергетический кризис, возникшие в результате потребления ископаемого топлива, стали серьезными проблемами для человечества, вынуждая использовать возобновляемые источники энергии (например, солнечную, ветровую и гидроэнергию), которые непостоянны во времени и требуют разработки эффективных, безопасных и стабильных устройств хранения энергии [1]. Среди различных накопителей энергии литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) стали объектом интенсивных исследований [2] с момента их первой коммерциализации в 1991 году [3]. С развитием электротранспорта существующие ЛИА не могут удовлетворить растущие потребности в более высоких плотностях энергии и мощностях, более длительный срок службы и более высокие характеристики безопасности [3].

Свойства ЛИА в значительной степени зависят от свойств электродных материалов, которые должны удовлетворять таким требованиям как способность к обратимой интеркаляции большого количества ионов лития, высокая электронная и ионная проводимость, структурная устойчивость при обратимой интеркаляции ионов лития, которые определяют высокую удельную емкость, мощность и срок службы аккумулятора. Потенциал окислительно-восстановительной пары электрода должен быть в пределах электрохимического окна стабильности электролита, в противном случае электрод вступает в реакцию с электролитом с образованием слоя твердоэлектролитной интерфазы (solid electrolyte interface, SEI), которая приводит к ухудшению его циклируемости. В коммерческих ЛИА в качестве анода широко применяется графит с теоретической удельной емкостью 372 мАч $г^{-1}$. Поскольку потенциал графита ниже 1 В отн. Li^+/Li, то в ходе циклирования он взаимодействует с электролитом, образуя слой SEI, который приводит к ухудшению циклируемости анода [4]. Кроме того, графит не способен работать при высоких скоростях заряда/разряда, что ограничивает его применение в электромобилях [5].

В последнее время ведется поиск новых оксидных анодных материалов с потенциалом выше 1 В отн. Li^+/Li. Среди таких материалов был коммерциализован титанат лития $Li_4Ti_5O_{12}$ с потенциалом 1,55 В отн. Li^+/Li [6]. Существенным недостатком $Li_4Ti_5O_{12}$ является низкая теоретическая удельная емкость (175 мАч $г^{-1}$). Перспективными кандидатами на замену $Li_4Ti_5O_{12}$ являются смешанные оксиды ниобия ($TiNb_2O_7$, $Ti_2Nb_{10}O_{29}$, $FeNb_{11}O_{29}$ и др.), которые выбраны в качестве объектов данного исследования. Теоретическая удельная емкость данных соединений составляет 388–400 мАч $г^{-1}$, что более чем в два раза превышает емкость $Li_4Ti_5O_{12}$ и сравнимо с графитом. Высокие значения удельной емкости могут быть достигнуты за счет

многоэлектронного окислительно-восстановительного процесса Nb^{5+}/Nb^{3+}, который реализуется при электродных потенциалах 1,3–1,6 В отн. Li^+/Li.

Степень разработанности темы исследования

Использование $TiNb_2O_7$ в качестве анодного материала было предложено еще в 2011 году [7, 8]. Впоследствии стали известны другие анодные материалы на основе ниобийсодержащих соединений [9, 10]. Во многих работах отдают предпочтение растворным методам синтеза (гидротермальный, золь-гель) [11–13], которые трудно масштабировать и внедрить в производство, в то время как твердофазным методом синтеза пренебрегают, отмечая в качестве недостатков длительность, требование высоких температур и неоптимальную морфологию частиц [12]. При этом отсутствуют данные по применению механической обработки с целью сократить длительность твердофазного синтеза и оптимизировать морфологию получаемого продукта.

Ниобийсодержащие анодные материалы не лишены недостатков (низкая электронная проводимость), которые ограничивают их мощностные характеристики, поэтому в литературе известно множество работ, направленных на их оптимизацию [9, 11–13]. Основные стратегии улучшения направлены на получение наноразмерных материалов, композитов с электропроводящими материалами, частичном восстановлении и допировании [9, 11, 13, 14]. В литературе известны работы с использованием различных катионов (V^{5+}, Ru^{4+}, Cu^{2+}, Cr^{3+}, Mo^{6+}) в качестве допантов для $TiNb_2O_7$ [9, 13]. В частности, исследован случай допирования $TiNb_2O_7$ катионами V^{5+} [15, 16], но при этом сравнение подрешеток (Ti или Nb) для катионного замещения V^{5+} не было проведено. В случае $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ возможно полное замещение атомов титана другими катионами, таким образом, получая изоструктурные соединения, например, $FeNb_{11}O_{29}$, $CrNb_{11}O_{29}$, $AlNb_{11}O_{29}$, $Mg_2Nb_{34}O_{87}$, $Cu_2Nb_{34}O_{87}$, $Ni_2Nb_{34}O_{87}$, $GaNb_{11}O_{29}$ [10, 14]. Известна работа [17], где было продемонстрировано превосходство характеристик $Fe_{0,67}Ti_{0,67}Nb_{10,67}O_{29}$ над $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ и $FeNb_{11}O_{29}$, при этом зависимость электрохимических свойств ряда составов $Fe_xTi_{2-2x}Nb_{10+x}O_{29}$ от содержания железа не была исследована в рамках данной работы.

Целью данной работы является разработка механически стимулированного твердофазного синтеза ниобийсодержащих анодных материалов, комплексное физико-химическое исследование их структурно-морфологических и электрохимических свойств и поиск путей их модифицирования для улучшения электрохимических характеристик.

Достижение цели осуществлялось посредством решения следующих **задач**:

1. Разработка методики механически стимулированного твердофазного синтеза $TiNb_2O_7$, $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ и $FeNb_{11}O_{29}$;
2. Исследование кристаллической структуры и морфологии полученных продуктов;

3. Исследование электрохимических свойств $TiNb_2O_7$, $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ и $FeNb_{11}O_{29}$ при циклировании в литиевых полуячейках;

4. Изучение поверхностного модифицирования $TiNb_2O_7$, $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ и $FeNb_{11}O_{29}$ углеродом с целью повышения мощностных характеристик и стабильности циклирования;

5. Исследование влияния природы катионной подрешетки $TiNb_2O_7$ для допирования атомами V^{5+} на электрохимические свойства;

6. Исследование электрохимических свойств ряда составов $Fe_xTi_{2-2x}Nb_{10+x}O_{29}$ в зависимости от содержания железа.

Научная новизна работы

1. Разработан метод механически стимулированного твердофазного синтеза анодных материалов $TiNb_2O_7$, $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ и $FeNb_{11}O_{29}$, который отличается от традиционного твердофазного метода уменьшенной длительностью (4 часа вместо 12–24 часов).

2. Предложен метод получения композиционных материалов $TiNb_2O_7$/C, $Ti_2Nb_{10}O_{29}$/C и $FeNb_{11}O_{29}$/C путем диспергирования чистого продукта с углеродной сажей в планетарной шаровой мельнице.

3. Впервые проведено сравнительное исследование влияния природы двух подрешеток $TiNb_2O_7$ для допирования атомами V^{5+} ($Ti_{1-x}V_xNb_2O_7$, $TiNb_{2-x}V_xO_7$) на электрохимические свойства в литиевых полуячейках. Показано, что улучшение электрохимических свойств достигается для образцов состава $Ti_{1-x}V_xNb_2O_7$, в то время как в случае $TiNb_{2-x}V_xO_7$ допирование не оказывает существенного влияния на электрохимические свойства.

4. Исследована зависимость электрохимических свойств ряда составов $Fe_xTi_{2-2x}Nb_{10+x}O_{29}$ от содержания железа. Показано, что промежуточные составы демонстрируют более лучшие мощностные характеристики по сравнению с $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ и $FeNb_{11}O_{29}$.

Теоретическая и практическая значимость работы

При выполнении настоящей диссертационной работы получены результаты, которые могут быть полезны при дальнейшей разработке других ниобийсодержащих анодных материалов. Разработаны условия механически стимулированного твердофазного синтеза анодных материалов на основе $TiNb_2O_7$, $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ и $FeNb_{11}O_{29}$. Выявлены пути модифицирования указанных анодных материалов с целью улучшения их электрохимических свойств. Показана возможность применения ниобийсодержащих соединений в качестве активной составляющей анодов для литий-ионных аккумуляторов.

Методология и методы исследования

Методология исследования включала в себя этапы получения анодных материалов и комплексное изучение их кристаллической структуры, морфологии и электрохимических свойств. В настоящей работе анодные материалы были получены с применением механически

стимулированного твердофазного метода синтеза, хорошо зарекомендовавшего себя как простой, быстрый и эффективный способ получения функциональных материалов, позволяющий снизить температуру и время термической обработки по сравнению с обычным твердофазным синтезом. Для оптимизации электрохимических свойств полученные соединения подвергали диспергированию с углеродом в планетарной мельнице.

Характеристику полученных анодных материалов проводили с использованием качественного и количественного рентгенофазового анализа с уточнением кристаллической структуры методом Ритвельда, сканирующей электронной микроскопии, гранулометрии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, спектроскопии электронного парамагнитного резонанса и мессбауэровской спектроскопии. Анализ путей миграции ионов лития в структурах $TiNb_2O_7$ и $Fe_xTi_{2-2x}Nb_{10+x}O_{29}$ проводили с использованием метода валентных усилий связи. Возможные междоузельные позиции атомов ванадия в кристаллической структуре $TiNb_2O_7$ определяли методом разбиения на полиэдры Вороного-Дирихле. Оценка стабильности структуры и расчет электронной структуры $TiNb_2O_7$, допированного V^{5+}, проводили с использованием метода теории функционала плотности. Электрохимические свойства были изучены с применением методов гальваностатического циклирования и гальваностатического прерывистого титрования.

Положения, выносимые на защиту:

1. Соединения $TiNb_2O_7$, $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ и $FeNb_{11}O_{29}$ получены методом механически стимулированного твердофазного синтеза, отличающийся от традиционного твердофазного синтеза уменьшенной длительностью отжига (4 часа вместо 12–24 часов).
2. Композиционные материалы с углеродом $TiNb_2O_7$/C, $Ti_2Nb_{10}O_{29}$/C и $FeNb_{11}O_{29}$/C получены путем механической обработки в планетарной мельнице.
3. Допирование $TiNb_2O_7$ катионами V^{5+} в подрешетке титана улучшает электрохимические свойства, в то время как допирование в подрешетке ниобия не оказывает существенного влияния на электрохимические свойства.
4. Промежуточный состав $Fe_{0,5}TiNb_{10,5}O_{29}$ демонстрирует более лучшие мощностные характеристики по сравнению с $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ и $FeNb_{11}O_{29}$.

Степень достоверности результатов

Достоверность полученных в настоящей диссертационной работе результатов, обеспечивается использованием комплекса физико-химических методов исследования, включающих в себя рентгенофазовый анализ, сканирующую электронную микроскопию, гранулометрию, энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию, спектроскопию электронного парамагнитного резонанса, мессбауэровскую спектроскопию, гальваностатическое циклирование и гальваностатическое прерывистое титрование. Теоретические расчёты методом

теории функционала плотности проводили с использованием суперкомпьютера «Цеолит» МНИЦТМ при Самарском государственном технический университете. Полученные результаты теоретических расчетов коррелируют с экспериментальными и литературными данными. При проведении экспериментов использовали современное оборудование и надежные методики, позволяющие получать воспроизводимые данные.

Апробация результатов

По материалам диссертации опубликовано 10 работ, в том числе 1 патент и 4 статьи в рецензируемых изданиях, входящих в перечень ВАК и системы цитирования Web of Science и Scopus. Основные результаты работы были представлены и обсуждались на ежегодных научных конференциях ИХТТМ СО РАН, а также на 5 российских и международных конференциях:

1. VI International Conference «Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies» (Novosibirsk, Russia, 2022),
2. Вторая школа молодых ученых «Электрохимические устройства: процессы, материалы, технологии» (Новосибирск, Россия, 2022),
3. VI Международная научно-практическая конференция «Теория и практика современных электрохимических производств» (Санкт-Петербург, Россия, 2023),
4. Третья школа молодых ученых «Электрохимические устройства: процессы, материалы, технологии» (Новосибирск, Россия, 2023),
5. IV Международная конференция «Горячие точки химии твердого тела: ориентированные фундаментальные исследования» (Новосибирск, Россия, 2024).

За достигнутые научные достижения в 2024 году диссертанту была присуждена именная стипендия Правительства Новосибирской области.

Работа была выполнена в рамках проекта госзадания «Поиск и разработка электродных материалов для металл-ионных аккумуляторов» (№ ЕГИСУ НИОКТР 121032500072-3).

Личный вклад автора

Все результаты, представленные в данной диссертационной работе, были получены и интерпретированы самим автором или при его непосредственном участии. Автором были выполнены поиск и анализ литературных данных, синтез анодных материалов, сборка электрохимических ячеек, изучение физико-химических свойств полученных материалов. Автор непосредственно занимался уточнением кристаллической структуры по методу Ритвельда, обрабатывал данные сканирующей электронной микроскопии, спектроскопии электронного парамагнитного резонанса, гальваностатического циклирования, гальваностатического прерывистого титрования, проводил анализ путей миграции лития с использованием метода валентных усилий связи.

Записи дифрактограмм выполнены к.х.н. А.В. Ухиной и Т.А. Борисенко (ИХТТМ СО РАН, г. Новосибирск). Данные электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии получены к.х.н. А.А. Матвиенко и к.х.н. А.А. Шиндровым (ИХТТМ СО РАН, г. Новосибирск). Гранулометрический анализ образцов был проведен В.Р. Хуснутдиновым (ИХТТМ СО РАН, г. Новосибирск). Спектры электронного парамагнитного резонанса записаны совместно с к.х.н. К.В. Мищенко (НГУ, г. Новосибирск). Запись мессбауэровских спектров проведена вед. инженером С.А. Петровым (ИХТТМ СО РАН, г. Новосибирск). Теоретические расчеты методами полиэдров Вороного-Дирихле и теории функционала плотности выполнены сотрудниками международного научно-исследовательского центра по теоретическому материаловедению при участии к.ф.-м.н. А.А. Кабанова, к.х.н. Е.А. Морховой (МНИЦТМ, г. Самара) и К.С. Охотникова (независимый исследователь, г. Варшава, Польша).

Обсуждение и анализ полученных результатов были проведены автором совместно с научным руководителем и соавторами публикаций. Автор представлял результаты в форме устных и стендовых докладов на конференциях и осуществлял подготовку статей к публикациям в научных журналах.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, трёх глав, заключения, списка литературы, содержащего 351 наименование. Работа изложена на 154 страницах, содержит 7 таблиц и 95 рисунков.

Благодарности

Автор диссертации выражает благодарность своему научному руководителю д.х.н. Косовой Нине Васильевне за постановку задач и помощь в написании публикаций.

Автор благодарит к.х.н. О.А. Подгорнову, к.х.н. Д.О. Семыкину, к.х.н. А.А. Шиндрова и к.х.н. К.В. Мищенко за помощь в постановке и проведении отдельных экспериментов, продуктивные обсуждения результатов и моральную поддержку. Автор выражает благодарность сотрудникам ИХТТМ СО РАН к.х.н. А.В. Ухиной, Т.А. Борисенко, к.х.н. А.А. Матвиенко, В.Р. Хуснутдинову, С.А. Петрову за помощь в постановке и проведении отдельных экспериментов. Отдельную благодарность автор выражает к.ф.-м.н. А.А. Кабанову, к.х.н. Е.А. Морховой, К.С. Охотникову за помощь при проведении теоретических расчетов, интерпретацию полученных данных, а также за помощь в написании совместной публикации.

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Принцип работы ЛИА и его характеристики

Химический источник тока (ХИТ) – это устройство, в котором энергия химических реакций преобразуется в электрическую энергию [18]. В основу ХИТ входят катод, содержащий окислитель, анод, содержащий восстановитель, электролит и сепаратор, разделяющий катод и анод. Принцип действия ХИТ основан на протекании химических реакций на электродах, между которыми по внешней цепи идет поток электронов. В случае аккумулятора эти химические реакции являются обратимыми, что допускает его многоразовое использование [18]. В ЛИА действие электродов основаны на обратимом внедрении/экстракции ионов лития в структуру активного компонента электрода с одновременным восстановлением/окислением элемента окислительно-восстановительной пары. Принцип работы можно проиллюстрировать на примере типичного ЛИА с катодом на основе $LiCoO_2$ и графитовым анодом (Рисунок 1.1) [19].

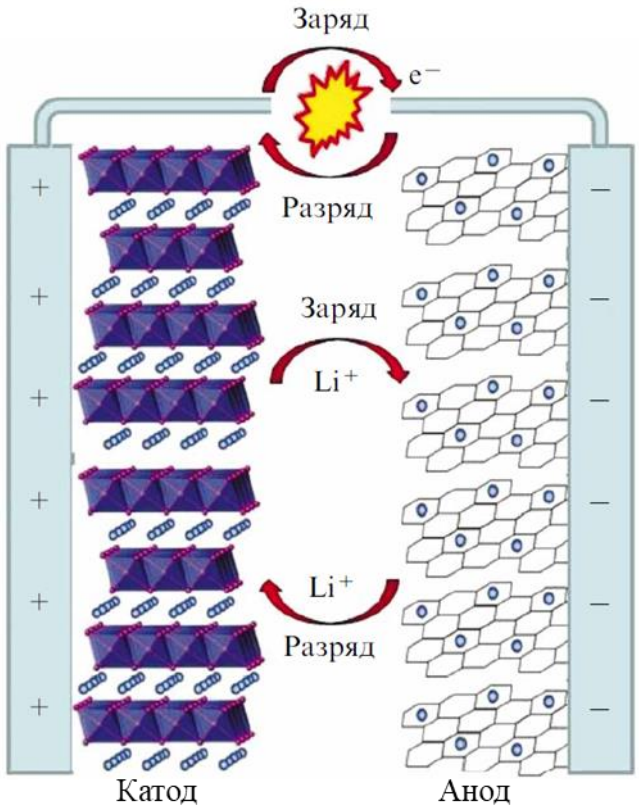


Рисунок 1.1 – Принципиальная схема ЛИА [19]

Оба электрода нанесены на металлические токоотводы и разделены между собой пористым сепаратором, пропитанным электролитом, который представляет собой раствор литиевой соли, например, $LiPF_6$, в органическом апротонном растворителе (например, смесь

этиленкарбоната и диметилкарбоната). При наложении тока к аккумулятору ионы лития покидают структуру катода, осуществляя движение через электролит, и внедряются в структуру анода. Для сохранения электронейтральности ионы d-металла в катодном материале окисляются, отдавая электроны во внешнюю цепь, а анод восстанавливается, принимая электроны из внешней цепи. Таким образом, происходит процесс заряда. При разряде ионы лития самопроизвольно покидают материал анода и внедряются в структуру катода, анод окисляется, электроны движутся через внешнюю цепь, совершая полезную работу, а катод восстанавливается.

Таким образом, при заряде протекают следующие процессы:

$LiCoO_2 \rightarrow Li_{1-x}CoO_2 + xLi^+ + x\bar{e}$ $\quad Co^{3+} \rightarrow Co^{4+} + \bar{e}$ (1.1),

$6C + xLi^+ + x\bar{e} \rightarrow Li_xC_6$ $\quad Li^+ + \bar{e} \rightarrow Li^0$ (1.2).

А при разряде:

$Li_xC_6 \rightarrow 6C + xLi^+ + x\bar{e}$ $\quad Li^0 \rightarrow Li^+ + \bar{e}$ (1.3),

$Li_{1-x}CoO_2 + xLi^+ + x\bar{e} \rightarrow LiCoO_2$ $\quad Co^{4+} + \bar{e} \rightarrow Co^{3+}$ (1.4).

Работа интеркаляционного электрода реализуется путем обратимого внедрения ионов лития в кристаллическую решётку соединения-хозяина. Электродный потенциал интеркаляционного электрода $V(x)$, рассматриваемого как раствор гостя (Li^+) в кристаллической решетке соединения-хозяина, определяется классической термодинамикой [20]:

$$V(x) = -\frac{1}{zF}\frac{\partial(\Delta G)}{\partial x} + const \quad (1.5),$$

где x – состав электрода, ΔG – изменение свободной энергии Гиббса, $\frac{\partial(\Delta G)}{\partial x} = \mu(\mathrm{Li})$ – химический потенциал. Форма кривой $V(x) - x$ зависит от механизма интеркаляции ионов лития в ходе процессов заряда/разряда.

Выделяют два механизма процесса интеркаляции. Первый механизм предполагает образование непрерывного ряда твердых растворов с постепенным изменением химического состава в объеме материала. Другой механизм протекает путем сосуществования двух фаз, начальной и конечной, разделенных между собой межфазной границей [19]. Зависимость формы кривой $V(x) - x$ от механизма (де)интеркаляции объясняется правилом фаз Гиббса, согласно которому в закрытой равновесной системе число степеней свободы f связано с числом независимых компонент c, количеством фаз p и набором интенсивных переменных n, необходимых для описания системы (за исключением мольных долей компонентов каждой фазы), следующим образом [20]:

$$f = c - p + n \quad (1.6).$$

В электрохимическом эксперименте есть только две интенсивные переменные: температура и давление ($n = 2$). Электрод рассматривают как систему, состоящую из двух

компонент: Li^+ и матрицу хозяина (c = 2). Поскольку, эксперимент проводится при постоянной температуре и давлении, то число степеней свободы выражается следующим образом:

$$f = 2 - p + 2 - 2 = 2 - p \quad (1.7).$$

В случае однофазного механизма интеркаляции (p = 1, f = 1) потенциал электрода имеет одну степень свободы, и он непрерывно изменяется в зависимости от содержания лития в электроде (Рисунок 1.2а). При реализации двухфазного механизма (p = 2, f = 0) потенциал будет оставаться неизменным в ходе интеркаляции лития, о чем на кривой $V(x) - x$ будет свидетельствовать плато (Рисунок 1.2б) [19, 20].

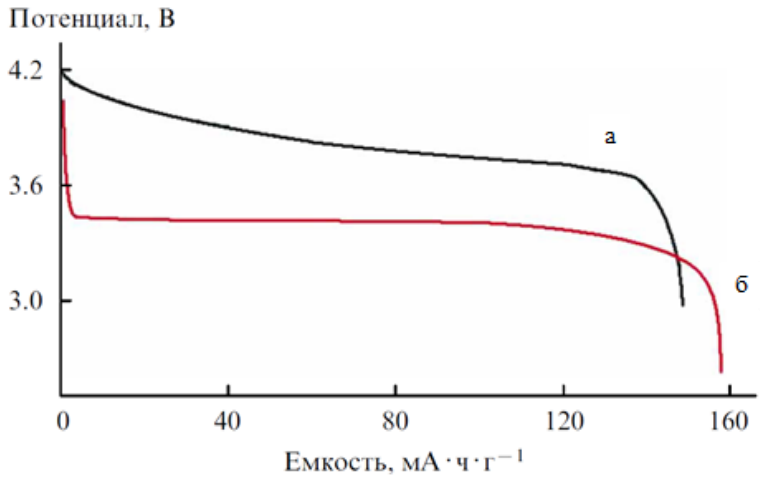


Рисунок 1.2 – Форма кривой циклирования при однофазном (а) и двухфазном (б) механизме интеркаляции [19]

Свойства ЛИА описываются несколькими характеристиками. Наиболее важной характеристикой является напряжение разомкнутой цепи $V_{НРЦ}$ (В), которое определяется разностью химических потенциалов ионов лития в катоде $\mu_к$(Li) и аноде $\mu_а$(Li) [20]:

$$V_{НРЦ} = \frac{\mu_к(\text{Li}) - \mu_а(\text{Li})}{zF} \quad (1.8),$$

где z – число участвующих в реакции электронов на формульную единицу, F – константа Фарадея (96485 Кл/моль).

Характеристики какого-либо электродного материала исследуют в полуячейках, где в качестве противоэлектрода используют металлический литий, электролитом выступает 1 М раствор соли лития, а катодом является исследуемый электрод. Литиевый электрод служит как в качестве электрода сравнения, так и в качестве противоэлектрода, поскольку предполагается, что потенциал металлического лития не изменяется в ходе измерений [21]. Следовательно, напряжение, измеряемое в полуячейках, является электродным потенциалом исследуемого электрода относительно литиевого электрода $V_{НРЦ}$ (В отн. Li^+/Li).

При подаче тока напряжение аккумулятора отличается от $V_{НРЦ}$ из-за омических потерь, которые приводят к уменьшению напряжения во время разряда и его увеличению во время заряда. В этом случае используется понятие рабочего напряжения $V_{раб}$ [18, 20]:

$$V_{раб} = V_{НРЦ} - I \cdot R \quad (1.9),$$

где I – ток, проходящий через аккумулятор (знак тока для разряда является положительным, для заряда отрицательным [22]) (А), R – полное сопротивление ячейки (Ом), которое включает в себя несколько слагаемых [20]:

$$R = R_{el} + R_{in}(A) + R_{in}(C) + R_c(A) + R_c(C) \quad (1.10),$$

где $R_{in}(A)$, $R_{in}(C)$ – сопротивление переноса ионов лития через границу раздела электролит-электрод, $R_c(A)$, $R_c(C)$ – внутреннее сопротивление электродов, R_{el} – сопротивление электролита. Следует заметить, что рабочее напряжение не является постоянной величиной и варьируется в заданном диапазоне (Рисунок 1.2) [21, 23]. Для того, чтобы охарактеризовать конкретный электродный материал определенным номинальным значением напряжения, используют разные способы расчета, например, вычисляют исходя из площади под кривой циклирования, либо определяют точку пересечения зарядных и разрядных кривых, либо вычисляют среднее арифметическое значение [21, 23, 24].

Следующей важной характеристикой является удельная емкость (мАч $г^{-1}$) – это количество заряда, которое может принять или отдать конкретный электродный материал. Его теоретическое значение $Q_{теор}$ можно вычислить по следующей формуле:

$$Q_{теор} = \frac{1000 \cdot zF}{3600 \cdot M} \quad (1.11),$$

где M – молярная масса (г/моль) электродного материала [20]. В качестве примера рассчитаем теоретическую удельную емкость анодного материала $Li_4Ti_5O_{12}$ (M = 459,2 г/моль), который способен вместить в свою структуру три иона лития. Согласно формуле (1.11), теоретическая емкость $Li_4Ti_5O_{12}$ составляет $Q_{теор}(Li_4Ti_5O_{12}) = \frac{1000 \cdot 3 \cdot 96485}{3600 \cdot 459,2} =$ 175 мАч $г^{-1}$. Для достижения высокой емкости ЛИА требуются электродные материалы, способные вмещать в себя большое количество ионов лития (больше z), имея небольшую молярную массу. Практическую удельную емкость определяют экспериментально:

$$Q_{практ} = \frac{I \cdot t}{m} \quad (1.12),$$

где t – продолжительность разряда/заряда (ч), m – масса активного компонента электрода. Важно понимать, что удельная емкость является характеристикой конкретного материала. Эта характеристика используется для сравнения результатов разных исследовательских групп, в которых применялись разные конструкции электрохимичекой ячейки, отличающиеся массой и

объемом [23]. Для характеризации готового коммерческого аккумулятора, удельные характеристики нормируют на массу/объем всего аккумулятора [23, 24].

Из зависимости напряжения (Рисунок 1.2) и значения удельной емкости можно рассчитать количество энергии W (Втч/кг), которую способен запасти аккумулятор. Исходя из полученного значения, можно рассчитать среднее значение напряжения $V_{ср}$ [21]:

$$W = \int_0^{Q_{практ}} V_{раб}\, dQ = V_{ср} \cdot Q_{практ} \quad (1.13).$$

Мощность аккумулятора (Вт/кг) характеризует скорость передачи энергии аккумулятора, то есть способность быстро заряжаться и разряжаться [20]:

$$P = I \cdot V_{раб} = I \cdot (V_{НРЦ} - I \cdot R) \quad (1.14).$$

Мощность определяется скоростью процессов, протекающих в электрохимической ячейке, в том числе, переносом заряда в электродах и диффузией ионов лития в структуре электродных материалов. Поэтому для создания мощных аккумуляторов требуются электродные материалы с высокой электронной и ионной проводимостью. Скорость заряда/разряда задается током $I(nC)$ (мА/г), подаваемый на аккумулятор. Она выражается в скорости циклирования nC, что соответствует теоретическому полному заряду/разряду за $t_{теор} = 1/n$ часов [18, 20, 21].

$$I(nC) = nQ_{теор} = \frac{Q_{теор}}{t_{теор}} \quad (1.15).$$

Поскольку аккумулятор используется многократно, то важной характеристикой является его ресурс (циклируемость), который соответствует количеству циклов заряда/разряда, которое аккумулятор может совершить до того, как его емкость упадет ниже 80 % от начальной [20, 21, 23]. Под начальной емкостью необязательно подразумевать емкость первого цикла [23]. Коммерческие аккумуляторы после сборки требуют 1-5 циклов предварительной подготовки [22, 23], после чего ресурс оценивают относительно емкости, полученной после этих циклов [23]. В ходе циклов предварительной подготовки происходят различные необратимые процессы, например, побочные реакции электрода с электролитом с образованием слоя SEI, а в некоторых случаях происходят необратимые фазовые превращения. При этом полезно рассматривать кулоновскую эффективность η (%), которая отражает обратимость процессов. Для анодных материалов она равна отношению зарядной емкости к разрядной [21].

$$\eta = \frac{Q_{заряд}}{Q_{разряд}} \cdot 100\% \quad (1.16).$$

1.2. Классификация анодных материалов

В коммерческих ЛИА не используется металлический литий. Несмотря на превосходные характеристики литиевого анода (теоретическая емкость составляет 3860 мАч $г^{-1}$, стандартный электродный потенциал Li^+/Li равен -3,04 В отн. H^+/H_2), аккумуляторы с металлическим литием, изобретенные в 1970-ых годах, имеют серьезный недостаток, связанный с дендритообразованием, который приводит к короткому замыканию (Рисунок 1.3) [20].

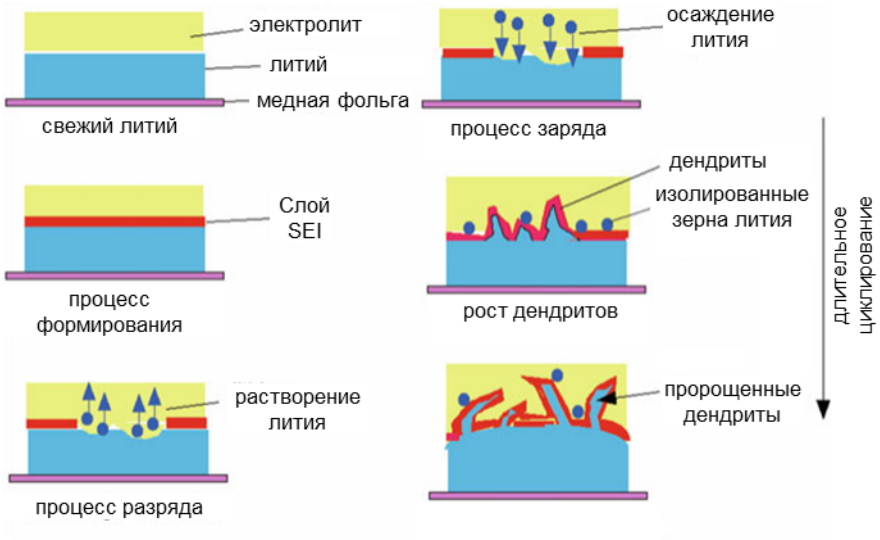


Рисунок 1.3 – Иллюстрация, демонстрирующая дендритообразование в литий-металлических аккумуляторах [20]

Вместо металлического лития в ЛИА используются анодные материалы, которые при относительно низких электродных потенциалах обратимо взаимодействуют с ионами лития. По механизму реакции с ионами лития аноды разделяют на три группы [19, 25, 26]. К первой группе относят интеркаляционные аноды, которые обратимо внедряют в свою структуру ионы лития. Среди таких анодов наиболее широко применяется графит из-за его дешевизны. Графит обладает теоретической удельной емкостью 372 мАч $г^{-1}$, а также обладает высокой электронной проводимостью. Поскольку средний потенциал этого материала составляет 0,15–0,25 В отн. Li^+/Li [19], графит в ходе процессов заряда/рязряда реагирует с электролитом, образуя SEI, что приводит к деградации анода [4]. Кроме того, графит не способен работать при высоких скоростях заряда/рязряда [5].

К анодам второй группы относят металлы, которые образуют сплавы с литием (Si, Sn). Такие аноды, как правило, обладают высокой удельной емкостью. Например, для кремния она составляет 4200 мАч $г^{-1}$, а для олова – 960 мАч $г^{-1}$. Существенный недостаток этих анодов

заключается в том, что они сильно изменяют свой удельный объем в ходе работы аккумулятора, что приводит к механическому разрушению электрода [19, 25, 26].

К анодам третьей группы относят оксиды переходных металлов (MO_x, где M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu), которые способны восстанавливаться до металла и регенерировать обратно до оксида [19, 25, 26]. Емкость анодных материалов на основе таких оксидов может достигать 600–700 мАч $г^{-1}$, однако они имеют большую поляризацию, что уменьшает коэффициент полезного действия (КПД) аккумулятора [19, 26], и достаточно высокий потенциал (~2 В отн. Li^+/Li), из-за чего аккумуляторы с таким анодом будут иметь низкую электродвижущую силу [19]. Были предложены анодные материалы на основе оксидов олова и сурьмы, в которых на первой стадии оксид необратимо восстанавливается до металла в виде наноразмерных частиц с образованием оксида лития, а на последующих стадиях в электрохимических реакциях участвует образовавшийся металл как анод сплавления. Однако в течение нескольких циклов емкость таких электродов сильно снижается в связи с рекристаллизацией частиц металла [19, 25].

На Рисунке 1.4 показан выбор химических элементов для анодных материалов ЛИА [25]. Выбор химических соединений для интеркаляционных анодов ограничен углеродными материалами [19], и оксидами Ti, V и Nb [25, 27]. Поскольку соединения ванадия являются токсичными, наибольший интерес представляют материалы на основе оксидов титана и ниобия [11].



Рисунок 1.4 – Выбор химических элементов для анодных материалов ЛИА [25]

1.3. Интеркаляционные анодные материалы на основе оксидов переходных металлов

Электродный потенциал оксидных материалов на основе оксидов титана и ниобия составляет около 1–2 В отн. Li^+/Li, что предотвращает образование SEI и, таким образом, увеличивает срок службы ЛИА (Рисунок 1.5) [14].

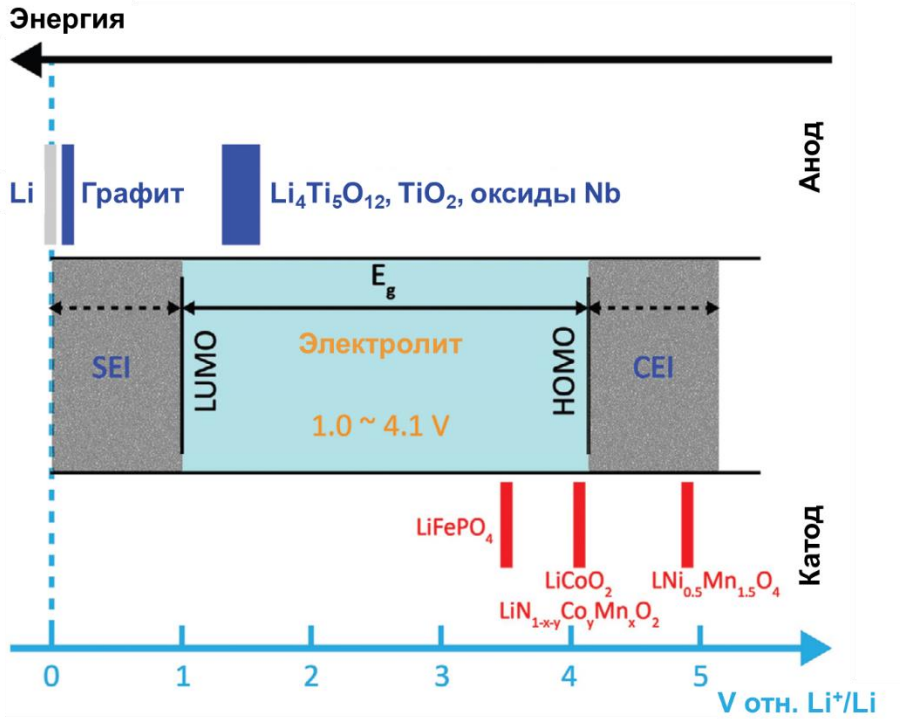


Рисунок 1.5 – Зонная диаграмма, демонстрирующая окно электрохимической стабильности электролита E_g и потенциалы анодов и катодов [14]

$Li_4Ti_5O_{12}$ со шпинельной структурой обладает удельной емкостью 175 мАч $г^{-1}$ и имеет средний потенциал 1,55 В отн. Li^+/Li, что предотвращает образование SEI. Это соединение отличается тем, что при интеркаляции оно практически не изменяет объем элементарной ячейки (0,3%), чем обусловлена его высокая стабильность. К недостаткам этого материала относят его низкую электронную проводимость (~1×10^{-13} См $см^{-1}$) и низкий коэффициент диффузии иона лития ($1,6 \times 10^{-11}$ $см^2$ $с^{-1}$), из-за чего его следует модифицировать углеродными материалами и использовать только в наноразмерном состоянии [6]. Кроме того, $Li_4Ti_5O_{12}$ обладает относительно низкой удельной емкостью, обусловленной большой молекулярной массой (459,2 г/моль). Более того, в состав $Li_4Ti_5O_{12}$ изначально входит литий, который в электрохимических реакциях не участвует, представляя собой так называемый дорогостоящий «мертвый груз» [28].

Многих исследователей привлекает интерес к TiO_2 [27, 29]. Теоретически, если при интеркаляции лития четырехвалентный титан полностью восстановится до трехвалентного, то теоретическая емкость TiO_2 составит 335 мАч $г^{-1}$. Однако на практике могут быть достигнуты

емкости 200 мАч $г^{-1}$ для анатаза и 235 мАч $г^{-1}$ для TiO_2 (B) [27, 29]. При этом следует отметить, что потенциал интеркаляции лития в TiO_2 составляет 1,72–1,75 В отн. Li^+/Li, а потенциал экстракции 1,8–1,9 В отн. Li^+/Li, что скажется на проигрыше в электродвижущей силе и КПД аккумулятора с таким анодом [19].

В качестве альтернативы $Li_4Ti_5O_{12}$ в 2011 году было предложено использовать $TiNb_2O_7$ [7]. Он обладает теоретической удельной емкостью 387,6 мАч $г^{-1}$, а его средний потенциал составляет 1,64 В отн. Li^+/Li [30]. Относительно высокая удельная емкость этого соединения обусловлена реализацией многоэлектронного окислительно-восстановительного процесса Nb^{5+}/Nb^{3+}. При интеркаляции ионов лития изменение удельного объема $TiNb_2O_7$ относительно невелико (6,85–10,5%), фазовые изменения в ходе процессов заряда/разряда обратимы и слабо меняют его кристаллическую структуру [11, 12]. Недостатки $TiNb_2O_7$ аналогичны $Li_4Ti_5O_{12}$: это соединение имеет низкую электропроводность (10^{-9}–10^{-11} См $см^{-1}$) и низкий коэффициент диффузии ионов лития (~1 × 10^{-15} $см^2$ $с^{-1}$) [9]. Более того, среди недостатков отмечают дороговизну ниобия [14, 28]. Тем не менее, стоимость сырья для производства $Li_4Ti_5O_{12}$ и $TiNb_2O_7$ будет примерно одного порядка ввиду дороговизны Li_2CO_3 и Nb_2O_5 [14]. Считается, что мировых запасов ниобия более чем достаточно для удовлетворения мирового спроса в течение следующих 500 лет [14, 31], поскольку ниобий в основном находит применение для производства сплавов, используемых в автомобилестроении и авиастроении [31, 32]. Дороговизна ниобия обусловлена его географическим распределением: 92% ниобия добывают в Бразилии, 6% добывают в Канаде, и остальные 2% добывают в России, Китае и Африке [32]. Помимо $TiNb_2O_7$ известны другие ниобийсодержащие соединения со схожими свойствами, но другого состава ($Ti_2Nb_{10}O_{29}$, $TiNb_{24}O_{62}$, $FeNb_{11}O_{29}$ и др.) [9, 10].

1.3.1. Смешанные оксиды титана и ниобия

Большинство смешанных оксидов ниобия носит название фаз Уодсли-Рота (Wadsley-Roth) [14], которые характеризуются блочной структурой кристаллографического сдвига на основе структурного типа ReO_3 (Рисунок 1.6) [33, 34]. Такие фазы характерны для систем TiO_2–Nb_2O_5, P_2O_5–Nb_2O_5, V_2O_5–Nb_2O_5, Nb_2O_5–WO_3 и Nb_2O_5–MoO_3. Систему TiO_2–Nb_2O_5 впервые исследовали в 1955 году [35]. В то время были обнаружены фазы $TiNb_2O_7$ и $TiNb_6O_{17}$. Кристаллические структуры этих соединений были решены в 1961 году [36, 37]. $TiNb_2O_7$ кристаллизуется в моноклинной сингонии с пространственной группой симметрии (ПГС) *C*2/*m* [38] (возможно использование других центрировок *A*2/*m* [36] и *I*2/*m* [39]). Структура $TiNb_2O_7$ построена из $(3 \times 3)_\infty$ блоков октаэдров MO_6 (Рисунок 1.6б) [36]. Октаэдры внутри блока соединяются вершинами (подобно структурному типу ReO_3), блоки соединяются между собой ребрами октаэдров.

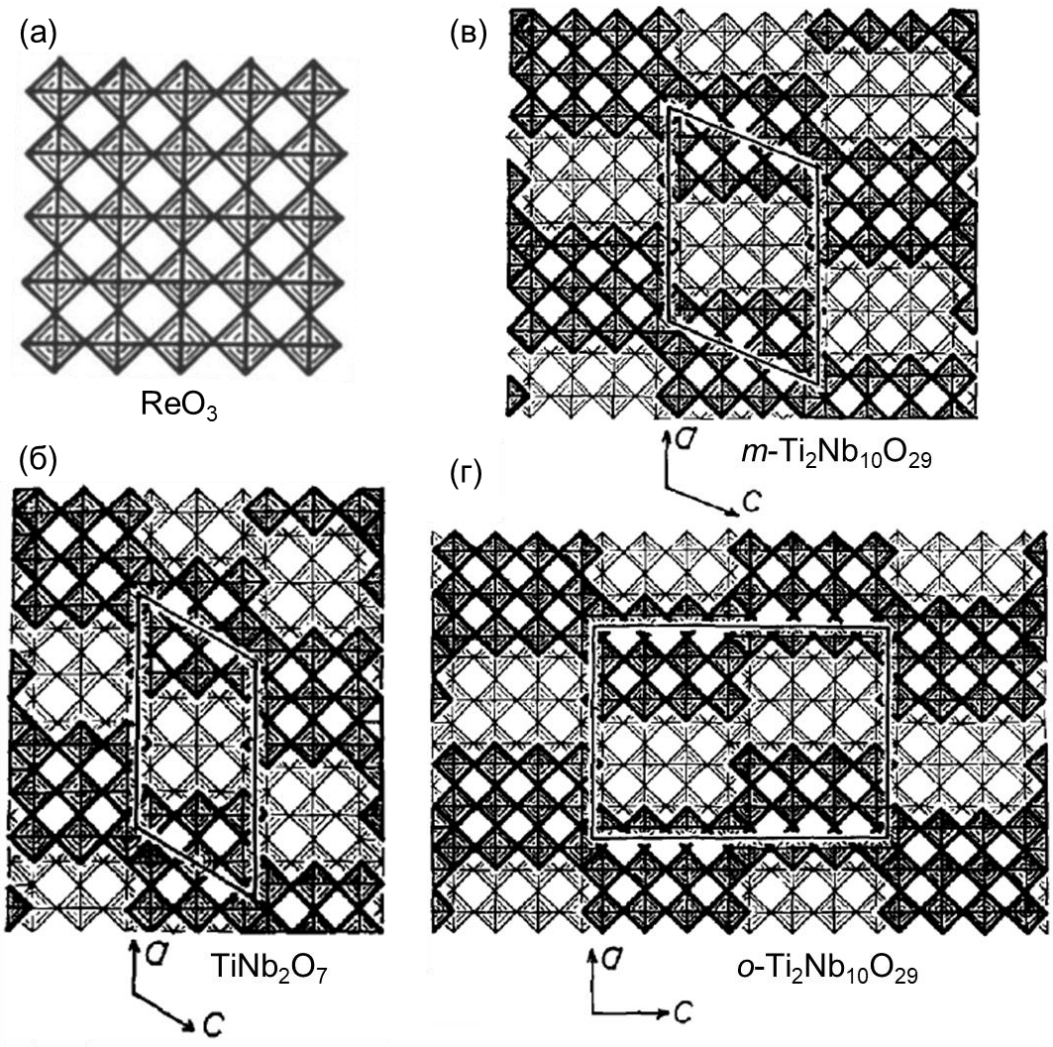


Рисунок 1.6 – Модели структур ReO_3 (а) [33], $TiNb_2O_7$ (б), *m*-$Ti_2Nb_{10}O_{29}$ (в), *o*-$Ti_2Nb_{10}O_{29}$ (г) [34]

В ходе решения структуры $TiNb_6O_{17}$ ($TiO_2{\cdot}3Nb_2O_5$), выяснилось, что состав является некорректным, а истинно существует $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ [37]. Существуют две полиморфные модификации $Ti_2Nb_{10}O_{29}$: моноклинная (*A*2/*m*) и орторомбическая (*Amma*). Структуры обеих фаз построены из $(3 \times 4)_\infty$ блоков и различаются они порядком расположения блоков (Рисунок 1.6в,г). Моноклинный *m*-$Ti_2Nb_{10}O_{29}$ получается при температурах 800–1100°С [40, 41]. Фазовый переход из моноклинного *m*-$Ti_2Nb_{10}O_{29}$ в орторомбический *o*-$Ti_2Nb_{10}O_{29}$ происходит при 1200–1300°С [40].

Позже в системе TiO_2–Nb_2O_5 обнаружили фазу $TiNb_{24}O_{62}$ [42, 43]. $TiNb_{24}O_{62}$ кристаллизуется в моноклинной сингонии с пространственной группой симметрии *C*2 [43]. Как и в случае $Ti_2Nb_{10}O_{29}$, структура $TiNb_{24}O_{62}$ построена из (3 х 4) блоков, при этом между блоками есть тетраэдрические позиции (Рисунок 1.7а). Чтобы обозначить различие между блочными структурами $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ и $TiNb_{24}O_{62}$, вводят подстрочный индекс, который обозначает количество соединенных блоков, отделенных между тетраэдрическими позициями [44, 45].

Таким образом, структура $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ обозначается $(3 \times 4)_\infty$, а структура $TiNb_{24}O_{62}$ обозначается $(3 \times 4)_2$. Похожим образом устроена структура термодинамически стабильного, высокотемпературного полиморфа H-Nb_2O_5, однако она состоит из двух разных блоков $(3 \times 4)_1 + (3 \times 5)_\infty$ (Рисунок 1.7б) [14, 46].

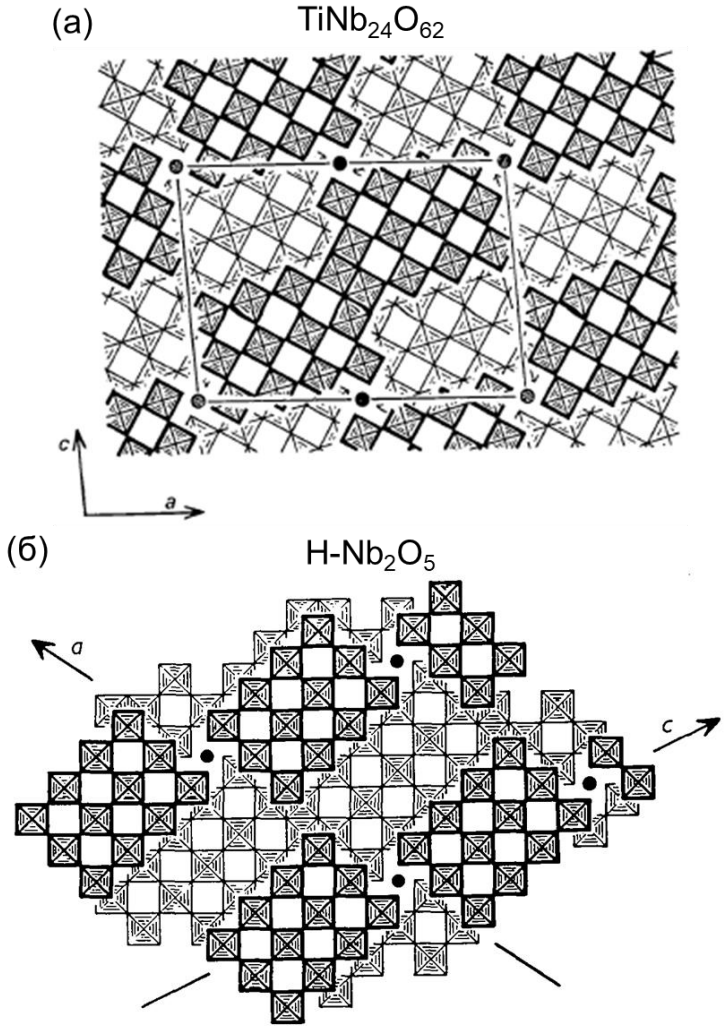


Рисунок 1.7 – Модели структур $TiNb_{24}O_{62}$ (а) [43] и H-Nb_2O_5 (б) [46]

В системе TiO_2–Nb_2O_5 достоверно известны фазы $TiNb_2O_7$, $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ и $TiNb_{24}O_{62}$ [44]. Помимо этих фаз, есть фаза $Ti_2Nb_6O_{19}$, которая стабильна при температурах выше 1425°C (Рисунок 1.8) [44, 47], структура которой до сих пор неизвестна [44]. Есть сведения о существовании $TiNb_{38}O_{97}$ и $TiNb_{52}O_{132}$ [34], которые являются фазами прорастания (intergrowth structures), фрагментарные фазы, состоящие из двух структурно различных двухмерных модулей (строительных слоев) более простых структур [48].

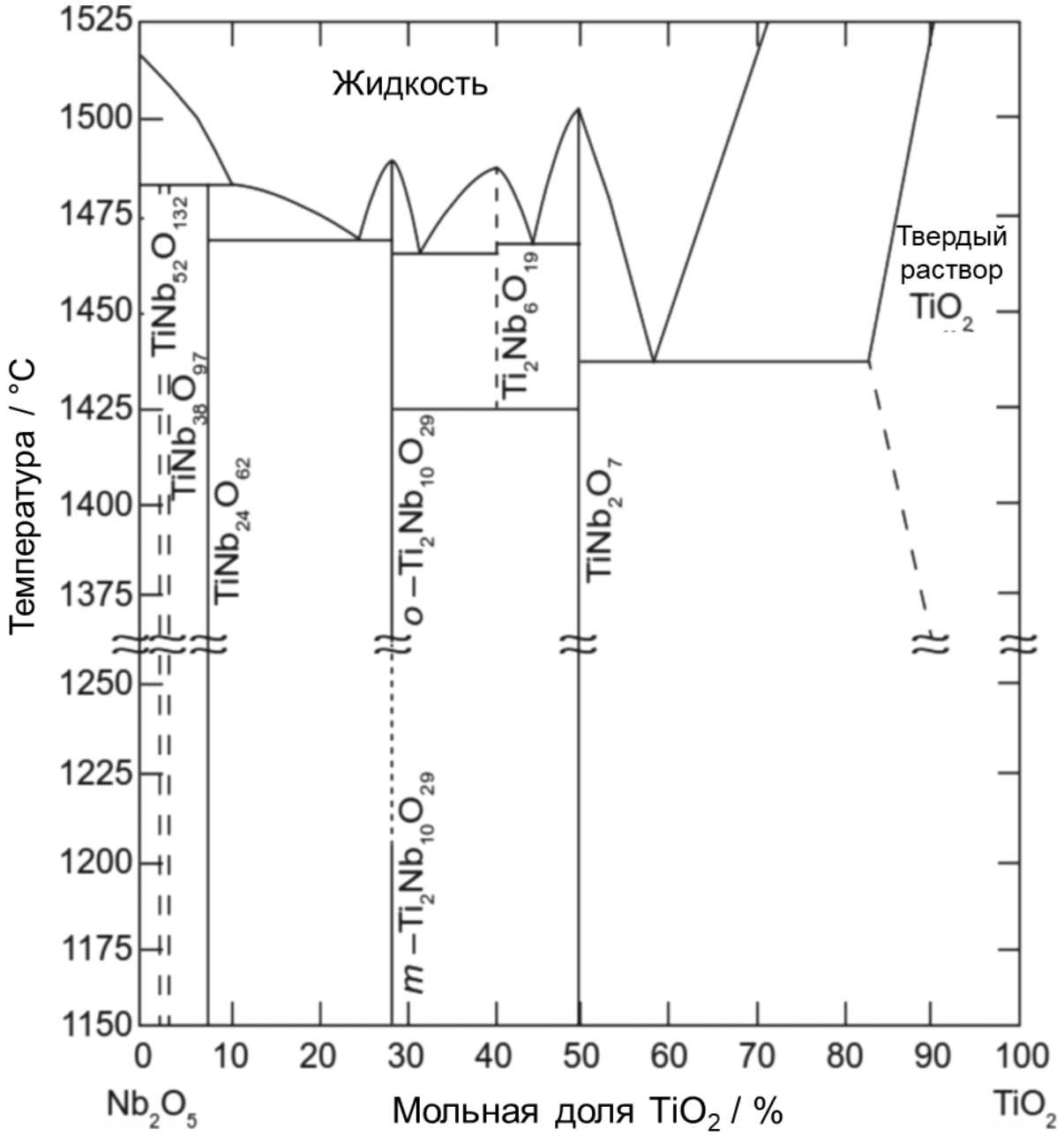


Рисунок 1.8 – Фазовая диаграмма системы TiO_2–Nb_2O_5, сплошными линиями обозначены достоверные данные, пунктирными линиями обозначены слабо изученные области [44]

Структуры $TiNb_{38}O_{97}$ и $TiNb_{52}O_{132}$ построены из фрагментов структур $TiNb_{24}O_{62}$ и H-Nb_2O_5 (Рисунок 1.9). Такие фазы нельзя выделить в чистом виде, их можно обнаружить только в виде доменов с помощью электронного микроскопа высокого разрешения [49].

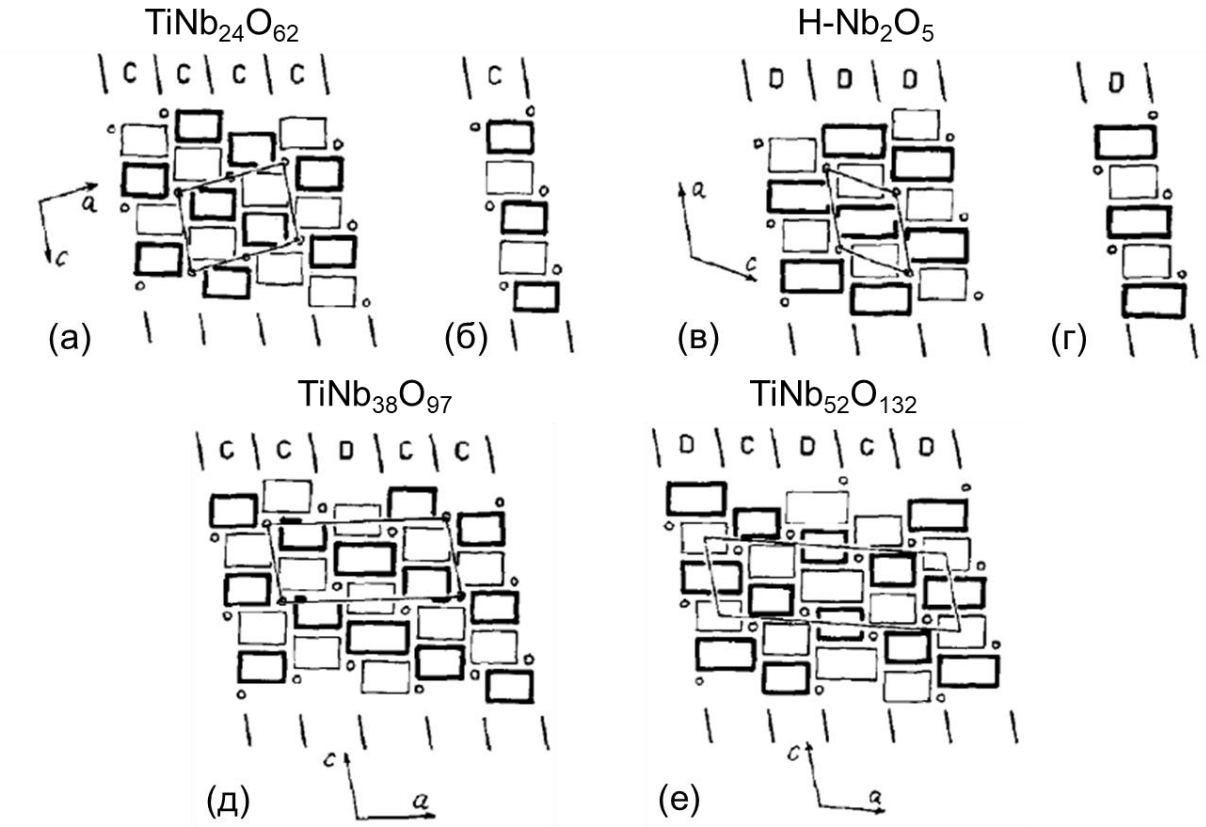


Рисунок 1.9 – Модель структуры $TiNb_{24}O_{62}$ (а), фрагмент структуры $TiNb_{24}O_{62}$, обозначенный буквой C (б), модель структуры H-Nb_2O_5 (в), фрагмент структуры H-Nb_2O_5 обозначенный буквой D (г), модели структур $TiNb_{38}O_{97}$ (д) и $TiNb_{52}O_{132}$ (е), построенные из фрагментов C ($TiNb_{24}O_{62}$) и D (H-Nb_2O_5) [49]

Группа ученых C.F. Lin с соавторами [9, 50, 51] утверждает, что они открыли новые химические соединения $TiNb_6O_{17}$ [50] и $Ti_2Nb_{14}O_{39}$ [51] в системе TiO_2–Nb_2O_5, кристаллические структуры которых схожи с *m*-$Ti_2Nb_{10}O_{29}$, но имеют катионные вакансии (Vac_{Ti}'''').

$$2Nb_2O_5 \rightarrow 4Nb_{Ti}^{\bullet} + Vac_{Ti}'''' + 10\ O_O^{\times} \qquad (1.17).$$

C.P. Grey с соавторами при пересмотре и создании новой фазовой диаграммы системы TiO_2–Nb_2O_5 (Рисунок 1.8) не стали добавлять в нее соединения $TiNb_6O_{17}$ и $Ti_2Nb_{14}O_{39}$ из-за хорошего соответствия их структур с дифракционной картиной *m*-$Ti_2Nb_{10}O_{29}$, отсутствия данных монокристальной рентгеновской дифракции и доказательств наличия катионных вакансий в фазах Уодсли-Рота [44].

Ввиду схожести структур, фазы Уодсли-Рота имеют закономерно схожие электрохимические свойства [9, 52]. Кривые циклирования $TiNb_2O_7$, $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ и $TiNb_{24}O_{62}$ характеризуются наличием трех областей (Рисунок 1.10) [30, 41, 44]. Среди них выделяют небольшое плато при 1,6 В отн. Li^+/Li, которое соответствует двухфазному механизму

интеркаляции, в остальных областях кривой циклирования наблюдают наклон, который соответствует однофазному механизму.

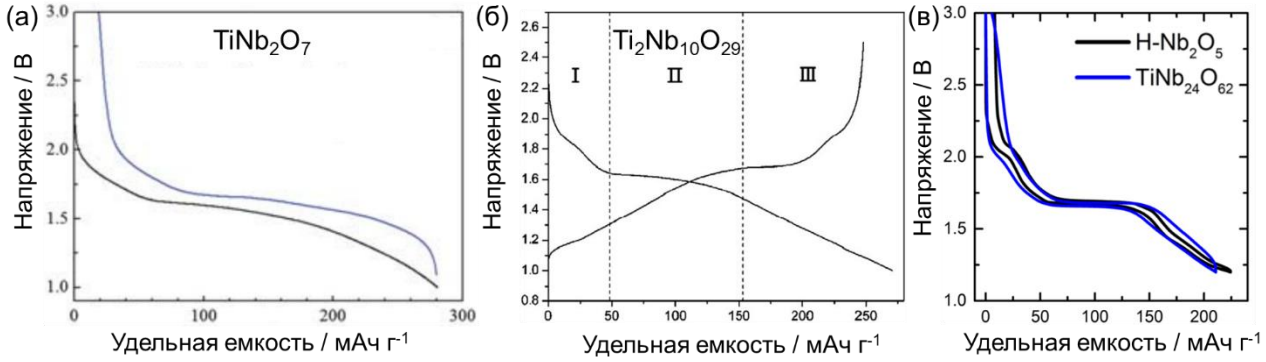


Рисунок 1.10 – Типичные кривые циклирования $TiNb_2O_7$ (а) [30] *m*-$Ti_2Nb_{10}O_{29}$ (б) [41] и $TiNb_{24}O_{62}$ в сравнении с H-Nb_2O_5 (в) [44]

Обнаружить две фазы при 1,6 В отн. Li^+/Li с помощью *in situ* рентгеновской порошковой дифракции сложно. Например, в случае *m*-$Ti_2Nb_{10}O_{29}$ двухфазный механизм интеркаляции не регистрируется при скорости циклирования C/10 (Рисунок 1.11а), и две фазы можно наблюдать при более низкой скорости C/40 (Рисунок 1.11б) [41]. B. Guo с соавторами [53] утверждали, что наблюдали двухфазный механизм в $TiNb_2O_7$, однако не обнаружили появления или исчезновения дифракционных максимумов (Рисунок 1.12а). Позже G. Yin с соавторами [54] провели более корректный эксперимент и подтвердили наличие двух фаз при циклировании $TiNb_2O_7$ (Рисунок 1.12в). Аналогичное разделение на две фазы наблюдали и для $TiNb_{24}O_{62}$ (Рисунок 1.13) [55].

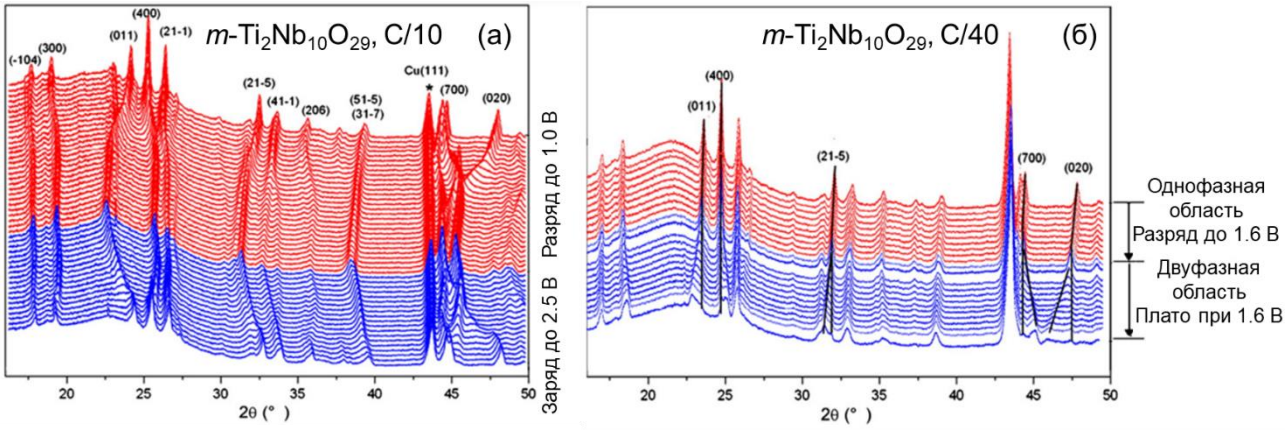


Рисунок 1.11 – *In situ* рентгенограммы в ходе циклирования *m*-$Ti_2Nb_{10}O_{29}$ при скорости C/10 (а), C/40 (б) [41]

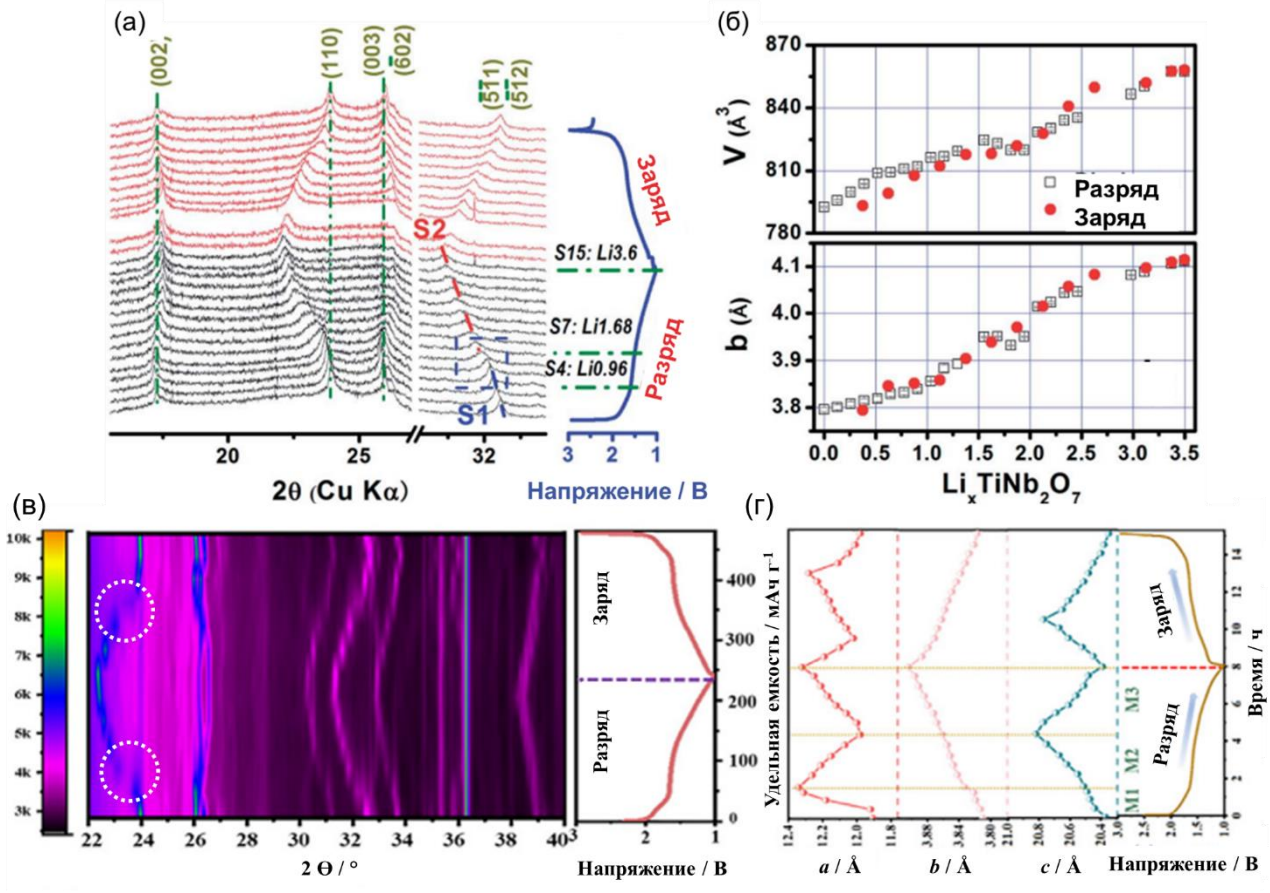


Рисунок 1.12 – *In situ* рентгенограммы в ходе циклирования $TiNb_2O_7$ без обнаруженного двухфазного механизма интеркаляции лития (а) с соответствующими уточненными параметрами элементарной ячейки (б) [53], более корректный *in situ* эксперимент (в), в котором наблюдают исчезновения и появления дифракционных максимумов при 1,6 В отн. Li^+/Li плато (выделено белым пунктиром), и соответствующие параметры элементарной ячейки (г) [54]

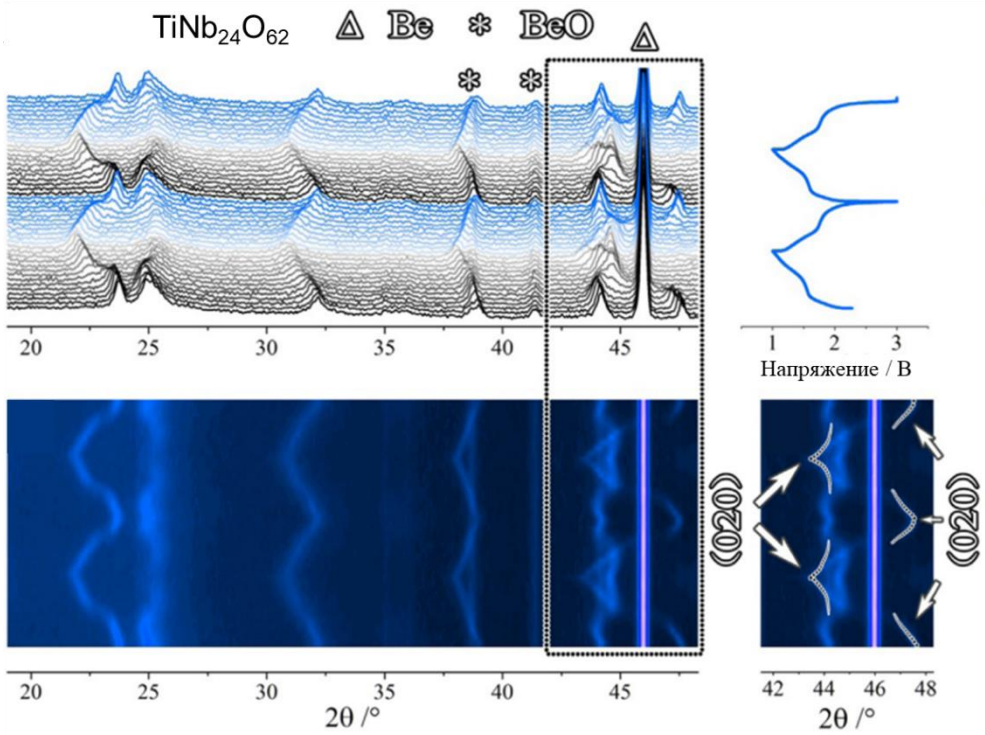


Рисунок 1.13 – *In situ* рентгенограммы в ходе циклирования $TiNb_{24}O_{62}$ [55]

Наблюдаемые структурные превращения в ходе циклирования подавляющего большинства фаз Уодсли-Рота не являются значительными [52], структуры остаются те же самыми, но отличаются разными параметрами элементарной ячейки. Для разных участков кривой циклирования наблюдают разную анизотропию изменений этих параметров (Рисунок 1.12г). При увеличении концентрации лития однозначно наблюдают монотонный рост параметра *b* [53–57], который направлен перпендикулярно плоскости сечения прямоугольных блоков, формирующих структуры $TiNb_2O_7$, $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ и $TiNb_{24}O_{62}$. Монотонность изменений параметров *a* и *c* более сложная, и некоторые исследователи считают, что они изменяются хаотично в пределах погрешности измерений [53, 55, 56]. Тем не менее, во многих работах отмечают корреляцию анизотропии изменений параметров элементарной ячейки с формой кривой циклирования (Рисунок 1.12г, 1.14) [54, 58–62]. В ходе интеркаляции лития для одного из параметров *a* или *c* наблюдают сначала рост, затем снижение, затем снова рост. Аналогичное явление наблюдали для других фаз Уодсли-Рота, например, $FeNb_{11}O_{29}$ [63], PNb_9O_{25} [64] и $Nb_{12}WO_{33}$ [65], для которых было приведено подробное объяснение анизотропных изменений параметров элементарной ячейки.

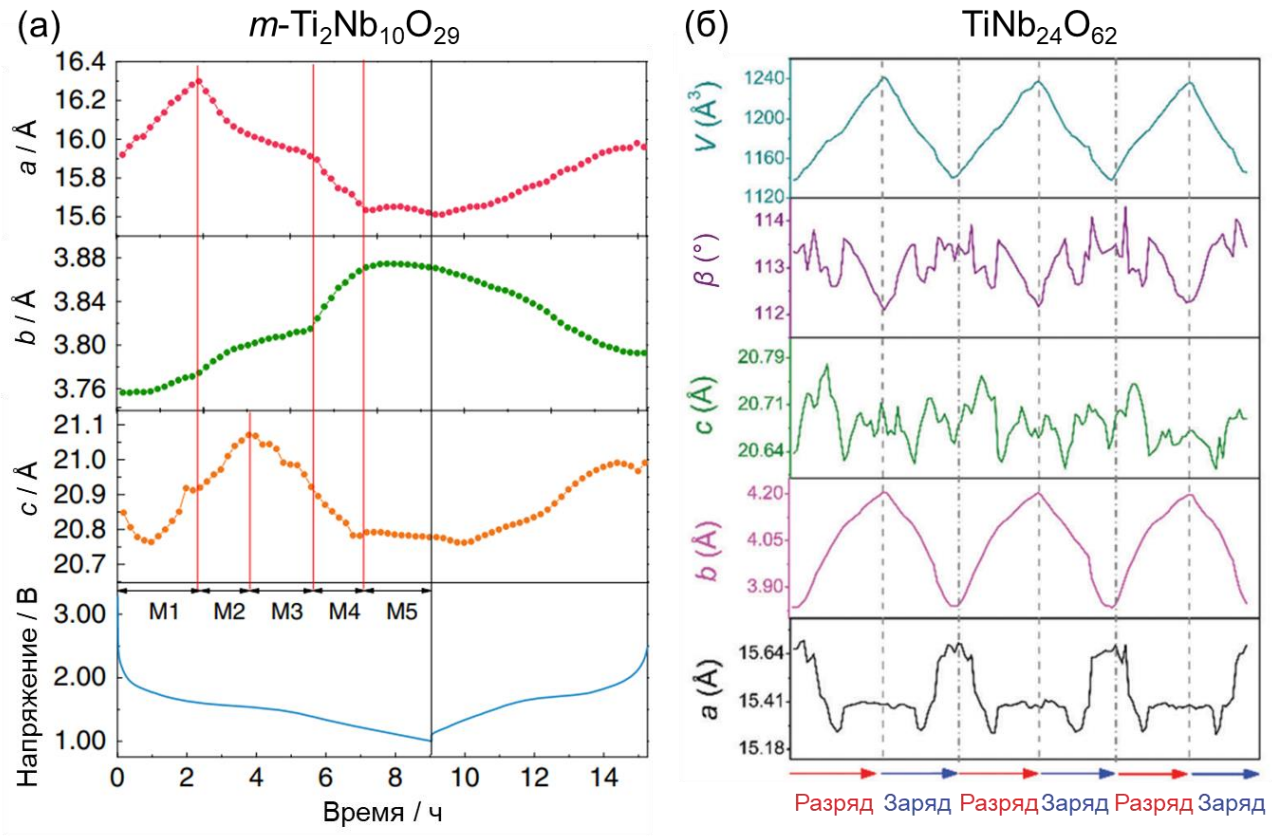


Рисунок 1.14 – Изменения параметров элементарной ячейки в ходе циклирования *m*-$Ti_2Nb_{10}O_{29}$ (а) [58] и $TiNb_{24}O_{62}$ (б) [59]

В структуре фаз Уодсли-Рота октаэдры, соединенные ребрами и формирующие плоскости кристаллографического сдвига, изначально искажены (эффект Яна-Теллера второго порядка [44, 64, 65]), в то время как октаэдры, которые соединены только вершинами и расположены в центре прямоугольного блока октаэдров, являются симметричными [66]. Металлы, составляющие фазы Уодсли-Рота, как правило, являются d^0-катионами (Ti^{4+}, Nb^{5+}, W^{6+}). При интеркаляции лития в структуру происходит восстановление переходных металлов. При малых концентрациях электроны локализуются в центре блоков (Рисунок 1.15а) [67]. При этом наблюдается расширение размеров элементарной ячейки. После восстановления катионов в центре блока, начинают восстанавливаться катионы, расположенные в искаженных октаэдрах и формирующие кристаллографический сдвиг (Рисунок 1.15б) [67]. При этом происходит симметризация октаэдров (Рисунок 1.15в), которая приводит к сжатию сечения блока (Рисунок 1.15г) [64]. Считается, что эта симметризация происходит при двухфазном плато, наблюдаемого при 1,6 В отн. Li^+/Li при циклировании фаз Уодсли-Рота [63-65]. После этого происходит дальнейшее расширение элементарной ячейки. Данный механизм был подробно описан для PNb_9O_{25} (Рисунок 1.15а–г) [64], аналогичный механизм описан и для $Nb_{12}WO_{33}$ (Рисунок 1.15д) [65]. Симметризацию октаэдров также наблюдали для $FeNb_{11}O_{29}$ [63], который изоструктурен

$Ti_2Nb_{10}O_{29}$, поэтому можно полагать, что анизотропия изменений параметров элементарной ячейки при циклировании $TiNb_2O_7$, $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ и $TiNb_{24}O_{62}$ описывается тем же механизмом.

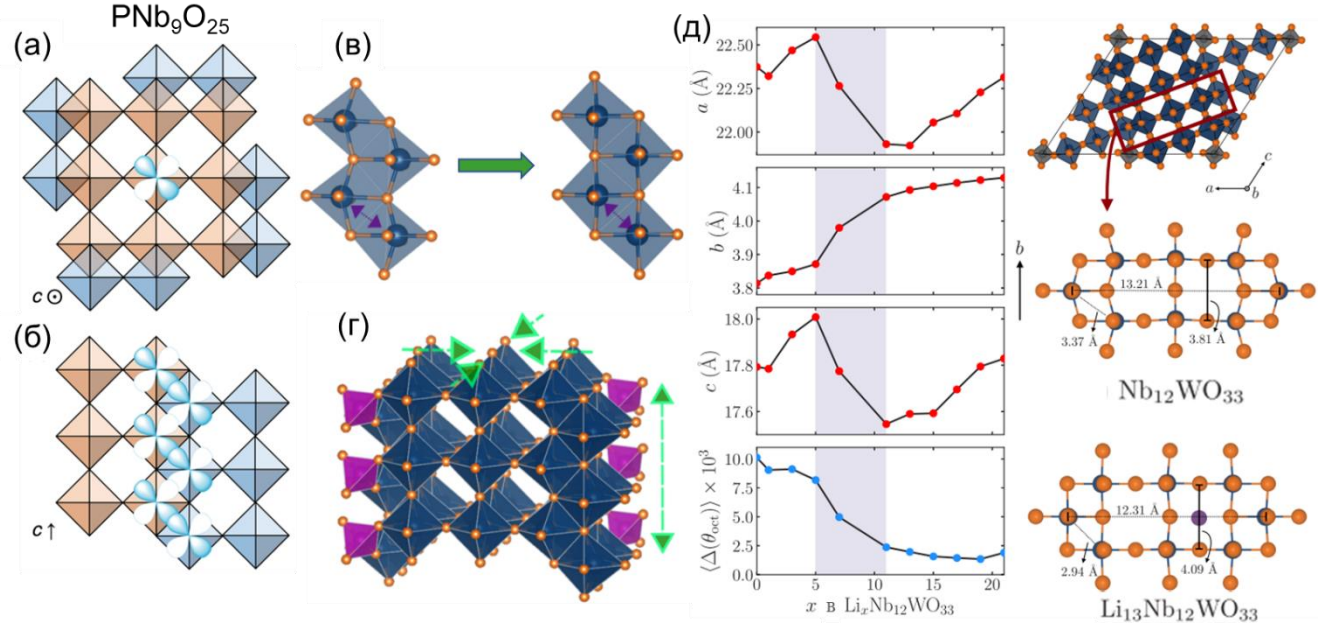


Рисунок 1.15 – Локализация электронов в структуре PNb_9O_{25} при низкой (а) и высокой концентрации электронов (б), симметризация октаэдров, формирующих кристаллографический сдвиг (в), анизотропия изменений параметров элементарной ячейки при интеркаляции лития в фазы Уодсли-Рота на примере PNb_9O_{25} (г) [64], и $Nb_{12}WO_{33}$ (д) [65]

Смешанные оксиды титана и ниобия являются изоляторами, поскольку ионы Ti^{4+} и Nb^{5+} находятся в d^0-конфигурации, и у них нет свободных электронов [68-70]. Ширина запрещенной зоны $TiNb_2O_7$ составляет около 3 эВ [30, 71]. Валентная зона состоит из 2p состояний кислорода. Зона проводимости состоит из d-состояний титана и ниобия [68, 72, 73] (Рисунок 1.16а). Поскольку ширина запрещенной зоны $TiNb_2O_7$ совпадает с TiO_2, предполагается, что она соответствует переносу заряда с O^{2-} на Ti^{4+}, а перенос заряда с O^{2-} на Nb^{5+} требует больше энергии [71]. Поэтому процесс восстановления смешанных оксидов титана и ниобия начинается сначала с Ti^{4+}, а затем - Nb^{5+}, о чем свидетельствуют положения пиков на кривых циклической вольтамперометрии (Рисунок 1.16б-г) [30, 41, 74]. Поскольку 3d-состояния титана и 4d-состояния ниобия перекрываются по энергии, на кривых циклической вольтамперометрии пики, соответствующие парам Ti^{4+}/Ti^{3+} и Nb^{5+}/Nb^{4+}, перекрываются. Поэтому B. Guo с соавторами наблюдали почти одновременное восстановление титана и ниобия при интеркаляции лития в $TiNb_2O_7$ (Рисунок 1.16д,е) [53].

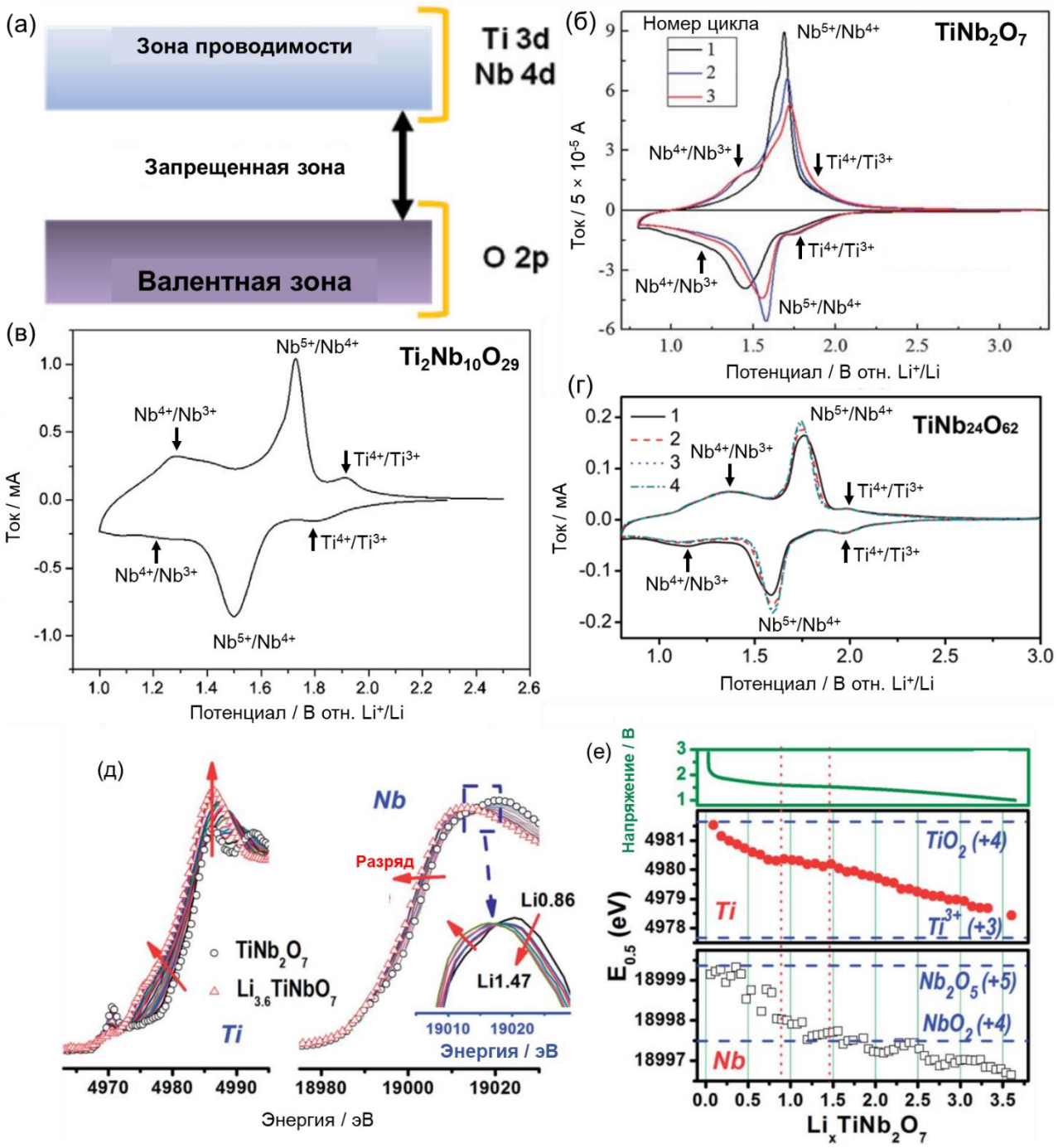


Рисунок 1.16 – Зонная диаграмма для смешанных оксидов титана и ниобия (а) [73], кривые циклической вольтамперометрии для $TiNb_2O_7$ (б) [30], $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ (в) [41] и $TiNb_{24}O_{62}$ (г) [74], *in situ* спектры поглощения рентгеновских лучей вблизи области краевой структуры (XANES) для $TiNb_2O_7$ (д), изменение степеней окисления титана и ниобия в ходе разряда $TiNb_2O_7$, исходя из XANES спектров (е) [53]

При небольшом содержании лития (<1 Li на формульную единицу) электроны в $TiNb_2O_7$ имеют локализованный характер (Рисунок 1.17а,б) [75], аналогично PNb_9O_{25} (Рисунок 1.15а) [64], $Nb_{12}WO_{33}$, $Nb_{14}W_3O_{44}$ и $Nb_{16}W_5O_{55}$ [65]. При больших концентрациях лития, электроны делокализуются (Рисунок 1.17в), при этом электронная проводимость $TiNb_2O_7$ увеличивается

почти на семь порядков и становится квазиметаллической (Рисунок 1.17г) [30, 75]. Однако при деинтеркаляции лития на внешней части частиц образуется фаза с низкой электронной проводимостью, о чем свидетельствуют значительные омические потери во время заряда при отсутствии проводящих добавок в электроде (Рисунок 1.17д) [30].

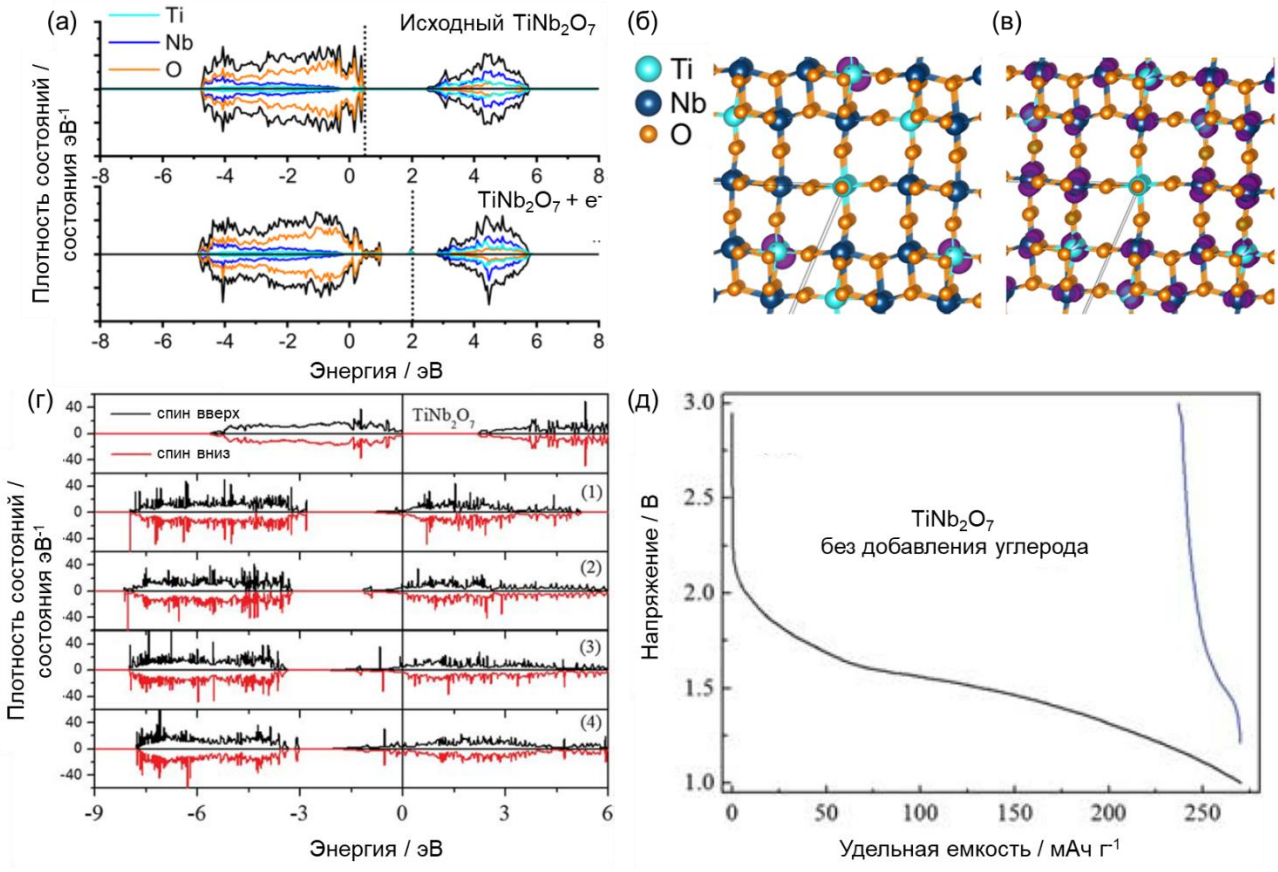


Рисунок 1.17 – Плотности состояний для $TiNb_2O_7$: исходного и допированного одним электроном (а), локализация электронов в структуре $TiNb_2O_7$ при низкой (б) и при высокой (в) концентрации электронов [75], плотности состояний $TiNb_2O_7$ при различном содержании лития: (1) $LiTiNb_2O_7$, (2) $Li_2TiNb_2O_7$, (3) $Li_3TiNb_2O_7$, (4) $Li_4TiNb_2O_7$ (г), зарядно-разрядный профиль циклирования $TiNb_2O_7$ без добавления углерода в электрод (д) [30]

Диффузия ионов лития в структурах фаз Уодсли-Рота преимущественно одномерная [55, 75, 76]. Литий движется по туннелям между октаэдрами (Рисунок 1.18а) [75]. При этом возможна кросс-туннельная диффузия в плоскости сечения блоков, которая ограничена плоскостями кристаллографического сдвига и возможна только в пределах блока структуры (Рисунок 1.18б,в).

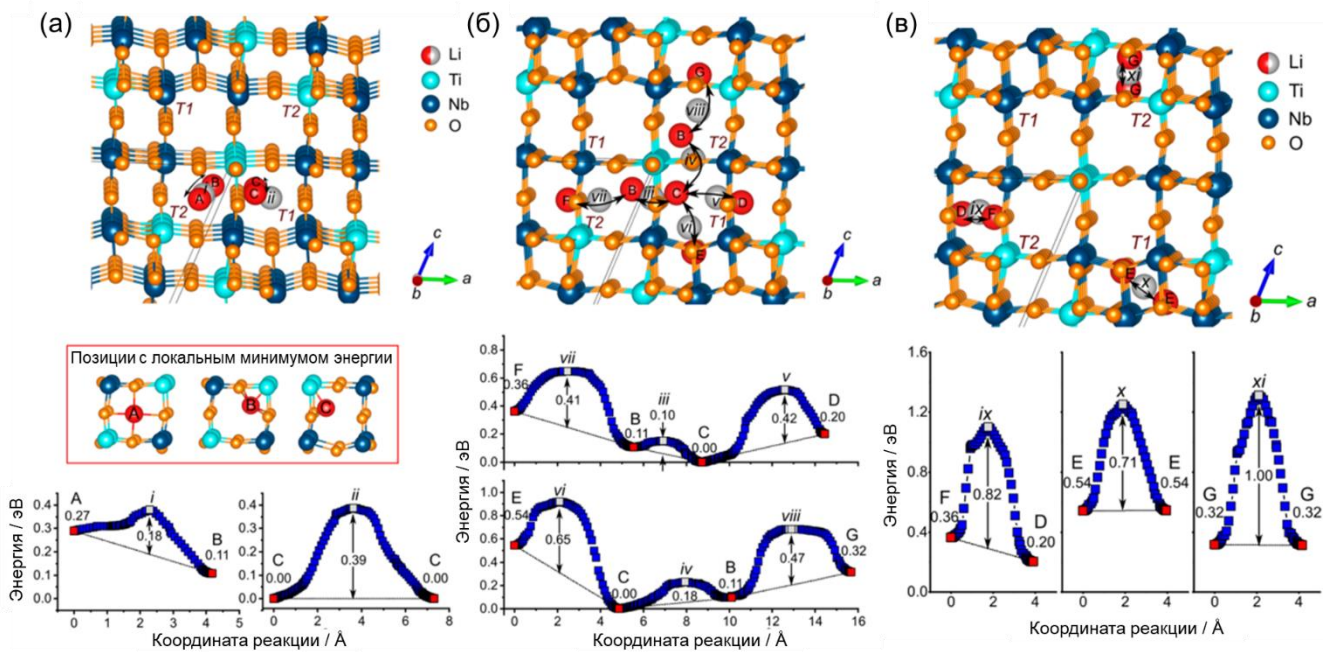


Рисунок 1.18 – Диффузионные пути миграции ионов лития в структуре $TiNb_2O_7$ вдоль оси *b* (а), кросс-туннельная диффузия в $TiNb_2O_7$ (б), затруднение диффузии через плоскости кристаллографического сдвига (в) [75]

Несмотря на то, что плоскости кристаллографического сдвига затрудняют диффузию лития в фазах Уодсли-Рота, они обеспечивают устойчивость кристаллической структуры при интеркаляции лития [52], которые удерживают октаэдры структурного типа ReO_3 от возможных скручиваний и перемещений. Интеркаляция лития в ReO_3 сопровождается поворотом октаэдров вокруг направления [111] (Рисунок 1.19а-б) с образованием гексагональной структуры [77]. Превращение является необратимым, что сказывается на значительной потере удельной емкости (теряется 76% после 50 циклов) при использовании ReO_3 в качестве анодного материала для ЛИА [78]. Предполагается, что устойчивость кристаллической структуры обеспечивают именно пересекающиеся плоскости кристаллографического сдвига [52]. При интеркаляции лития в Nb_3O_7F, структура которой построена из $3 \times \infty \times \infty$ блоков-слоев октаэдров (Рисунок 1.19в) [79], наблюдается огромная поляризация между плато разряда и заряда (Рисунок 1.19г), что может свидетельствовать о значительном структурном превращении [52].

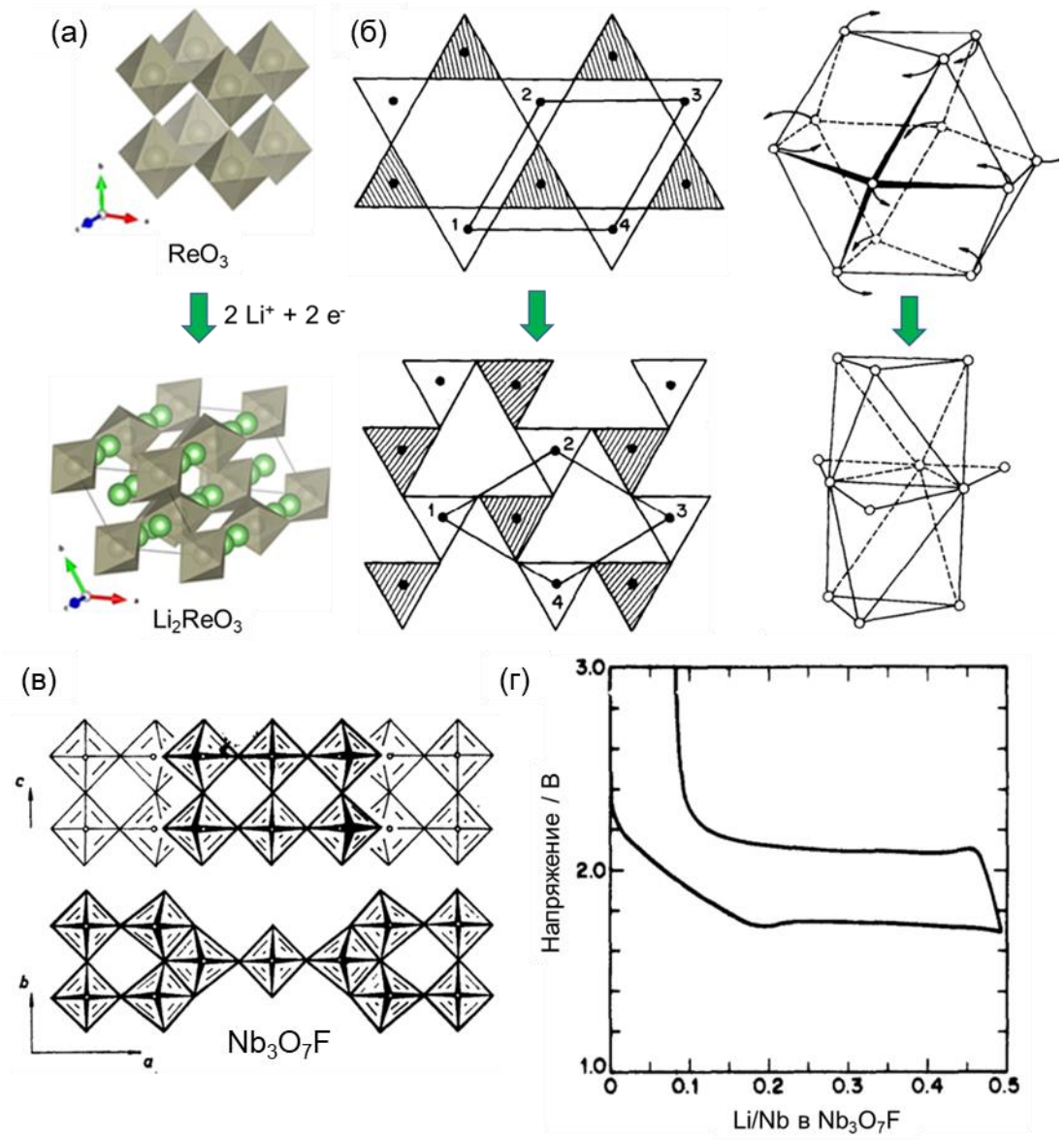


Рисунок 1.19 – Изменение кристаллической структуры ReO_3 при интеркаляции лития (а), демонстрация поворотов октаэдров вокруг направления [111] структуры ReO_3 с образованием гексагональной структуры (б), заштрихованными треугольниками обозначены грани октаэдров выше плоскости рисунка, незаштрихованными – ниже плоскости рисунка [77]; пример структуры без пересекающихся плоскостей кристаллографического сдвига, Nb_3O_7F (в) [79], кривая циклирования Nb_3O_7F (г) [52]

Помимо описанных фаз, существует соединение $Ti_2Nb_2O_9$, которое отсутствует в фазовой диаграмме системы TiO_2–Nb_2O_5 [80]. Структура $Ti_2Nb_2O_9$ заметно отличается от структур фаз Уодсли-Рота и схожа со структурой $KTiNb_3O_9$ (Рисунок 1.20) [80, 81].

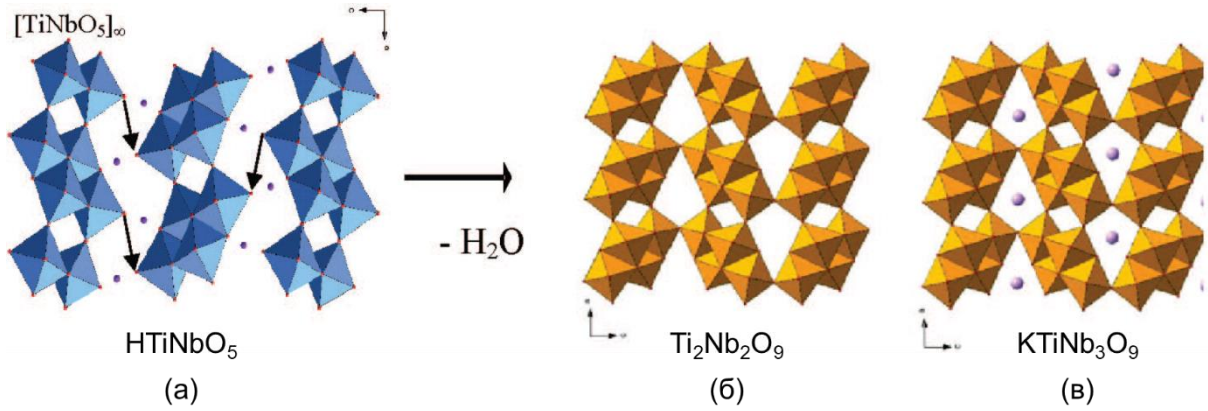


Рисунок 1.20 – Механизм дегидратации $HTiNbO_5$ (а) с образованием структуры $Ti_2Nb_2O_9$ (б), схожей со структурой $KTiNb_3O_9$ (в) [80]

$Ti_2Nb_2O_9$ можно синтезировать путем термического разложения $ATiNbO_5$ ($A = H^+$, NH_4^+), который, в свою очередь, получают путем ионного обмена из $KTiNbO_5$, получаемого традиционным твердофазным методом синтеза из K_2CO_3, TiO_2 и Nb_2O_5 [28, 80]. Поскольку структура $Ti_2Nb_2O_9$ значительно отличается от фаз Уодсли-Рота, электрохимические свойства этого соединения закономерно другие. Для кривой циклирования $Ti_2Nb_2O_9$ не характерно наличие двухфазного плато при 1,6 В отн. Li^+/Li [28, 80, 82], как это наблюдается для $TiNb_2O_7$, $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ и $TiNb_{24}O_{62}$, что свидетельствует о том, что интеркаляция лития в $Ti_2Nb_2O_9$ протекает по однофазному механизму (Рисунок 1.21) [28, 80, 82].

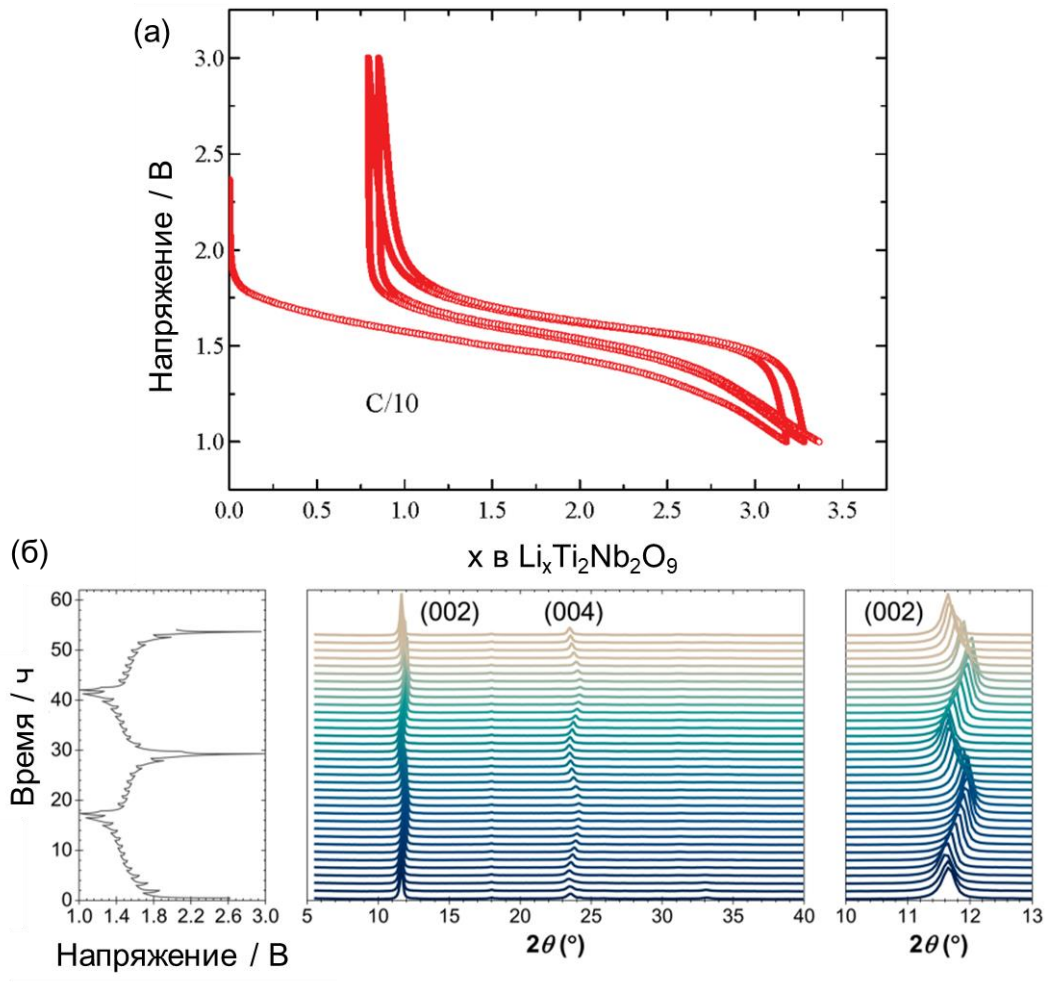


Рисунок 1.21 – Типичная разрядно-зарядная кривая $Ti_2Nb_2O_9$ (а) [80], *in situ* рентгенограммы в ходе циклирования $Ti_2Nb_2O_9$ (б) [82]

Поскольку $Ti_2Nb_2O_9$ не позволяет вмещать в свою структуру большое количество ионов лития на формульную единицу при циклировании в диапазоне напряжений 1,0–3,0 В отн. Li^+/Li, окислительно-восстановительная пара Nb^{4+}/Nb^{3+} для этого соединения не реализуется [80], поэтому теоретическая емкость составляет 252 мАч $г^{-1}$ [28]. J.-F. Colin с соавторами в своей пионерской работе [80] получили $Ti_2Nb_2O_9$ путем термического разложения $HTiNbO_5$ и достигли значений практической удельной емкости, не превышающей 167 мАч $г^{-1}$. О.А. Дрожжин с соавторами использовали аммониевый прекурсор NH_4TiNbO_5 и достигли удельной емкости 200 мАч $г^{-1}$ [28]. Y. Zhou с соавторами получили наноразмерный $Ti_2Nb_2O_9$ из прекурсора, полученного методом золь-гель и достигли удельной емкости 230 мАч $г^{-1}$ [82]. Y. Liang с соавторами расширили диапазон напряжений до 0,01–3,00 В отн. Li^+/Li для циклирования $Ti_2Nb_2O_9$ и достигли значения емкости 277–348 мАч $г^{-1}$, превышающие теоретическое значение [83]. Для предотвращения побочных реакций электрода с электролитом при напряжениях ниже 1 В отн. Li^+/Li, в электролит добавили фторэтиленкарбонат. Следует отметить, что аналогичный подход был исследован для $Li_4Ti_5O_{12}$, достигнув удельной емкости 250 мАч $г^{-1}$. Однако такой

подход вызывает мало интереса у исследователей [11], так как, чтобы добиться таких емкостей в полной ячейке нужно достигать глубокого заряда, что, как правило, негативно скажется на долговечность и безопасность аккумулятора. Следовательно, $Ti_2Nb_2O_9$ уступает по удельной емкости фазам Уодсли-Рота $TiNb_2O_7$, $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ и $TiNb_{24}O_{62}$, которые без дополнительных модификаций достигают практических емкостей 250-280 мАч $г^{-1}$ [30, 41, 44].

1.3.2. PNb_9O_{25} и его изоструктурные аналоги

В литературе помимо смешанных оксидов титана и ниобия известны анодные материалы на основе PNb_9O_{25} [14, 84, 85]. PNb_9O_{25} кристаллизуется в тетрагональной сингонии с пространственной группой симметрии *I*4/*m* [86]. Аналогично $TiNb_2O_7$, структура PNb_9O_{25} построена из $(3 \times 3)_\infty$ блоков октаэдров NbO_6 (Рисунок 1.15а, 1.22а) [67, 86, 87]. Отличие структуры PNb_9O_{25} от $TiNb_2O_7$ заключается в наличии тетраэдрических позиций, которые занимают атомы фосфора. Кривая циклирования PNb_9O_{25} характеризуется наличием двух небольших плато при 1,62 и 1,11 В (Рисунок 1.22б) [84, 88].

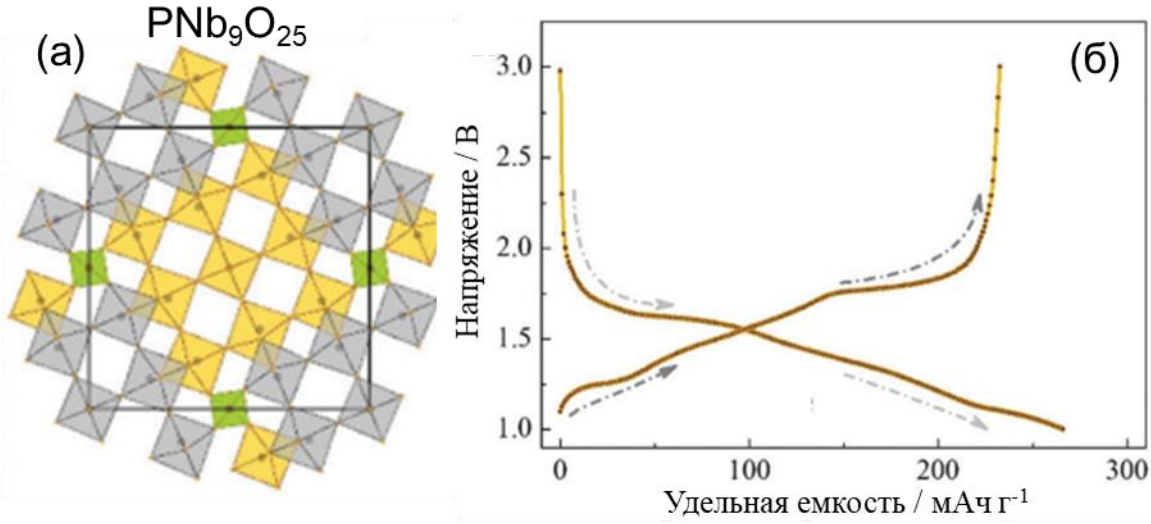


Рисунок 1.22 – Модель структуры PNb_9O_{25} (а), типичная кривая циклирования PNb_9O_{25} (б) [88]

В области этих двух плато происходит разделение на две фазы (Рисунок 1.23) [84, 88]. Фазы индицируются одинаковой структурой с различающимися параметрами элементарной ячейки (Рисунок 1.23г). Расчеты A. Van der Ven с соавторами [64] показали, что эти фазы различаются расположением ионов лития в структуре (Рисунок 1.23д-ж). Литий может занимать позиции с пирамидальным кислородным окружением (P_e, P_s, P_c в Рисунке 1.23д) и позиции с квадратным кислородным окружением (W_v, W_h в Рисунке 1.23д). Как видно на Рисунке 1.23ж, заселенность некоторых позиций может резко меняться при достижении двухфазных областей, которые соответствуют плато на кривых циклирования (Рисунке 1.23е).

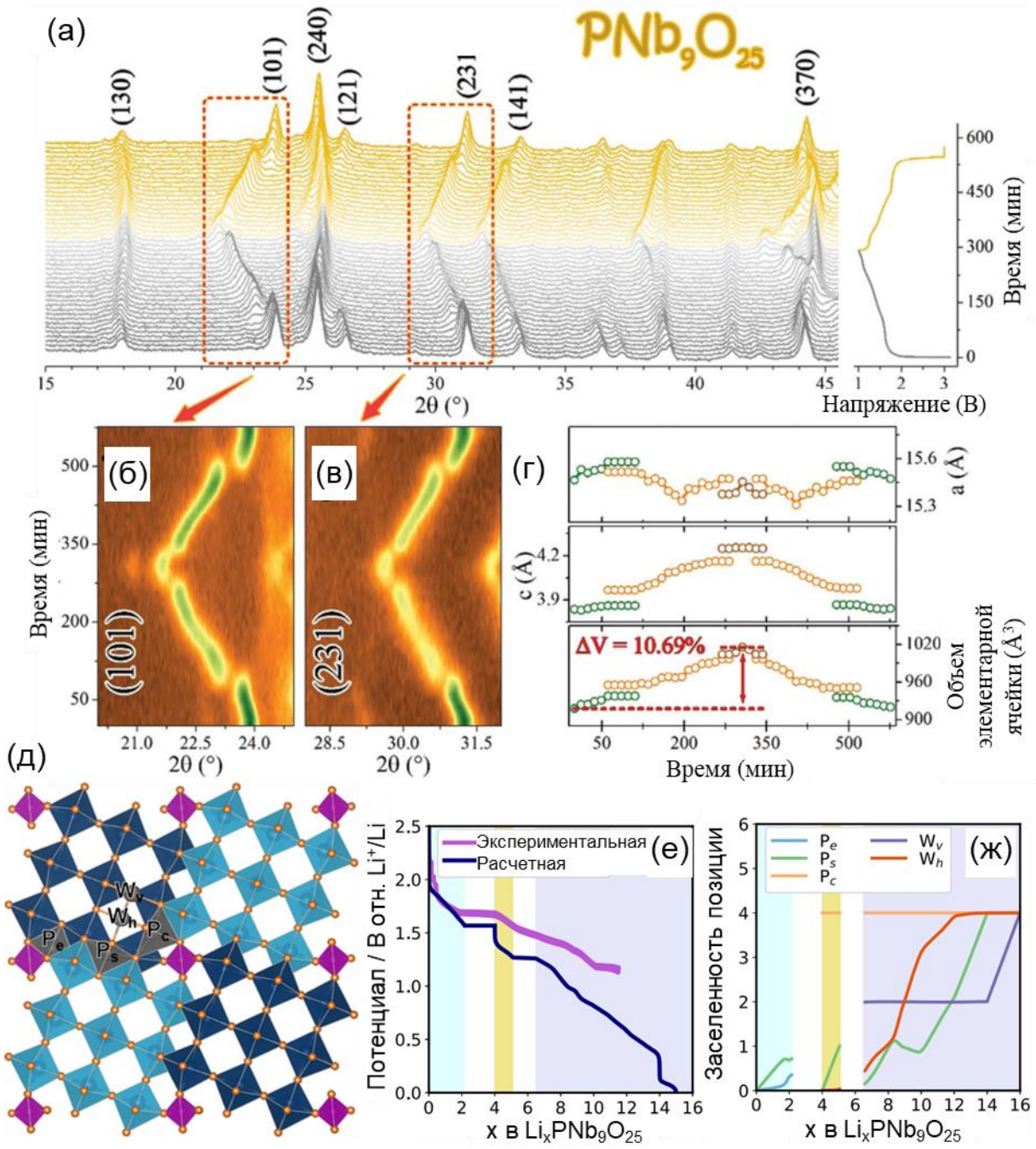


Рисунок 1.23 – *In situ* рентгенограммы в ходе циклирования PNb_9O_{25} (а), изменение положения рефлексов (101) (б) и (231) (в), изменения параметров элементарной ячейки (г) [88], позиции ионов лития в структуре PNb_9O_{25} (д), экспериментальная и расчетная кривые циклирования с обозначением разных участков (е), заселенности позиций лития для этих участков (ж) [64]

Разделение на две фазы при 1,62 В плато и резкую смену заселенности ионов лития связывают с симметризацией октаэдров при восстановлении катионов Nb^{5+} (Рисунок 1.15в,г) [64]. В начале интеркаляции лития в PNb_9O_{25} сначала восстанавливаются катионы Nb^{5+}, расположенные в центре (3 × 3) блока (Рисунок 1.15а) [64, 67], что вызывает расширение

параметров элементарной ячейки *a* и c (Рисунок 1.23г) [84, 88]. Затем, при достижении 1,62 В плато, происходит восстановление катионов Nb^{5+}, расположенных в периферии (3 × 3) блоков (Рисунок 1.15б). Октаэдры в периферии блоков изначально искажены (эффект Яна-Теллера второго порядка [44, 64, 65]) (Рисунок 1.15в). При восстановлении Nb^{5+} происходит симметризация октаэдров, что вызывает сжатие параметра *a* и расширение параметра *c* [64, 84, 88] (Рисунок 1.15г, 1.23г). Считается, что такая же анизотропия изменений параметров элементарной ячейки характерна и для многих других фаз Уодсли-Рота, поскольку симметризацию октаэдров наблюдали для $FeNb_{11}O_{29}$ [63] и $Nb_{12}WO_{33}$ (Рисунок 1.15д) [65]. При восстановлении Nb^{5+} на периферии блоков электроны делокализуются (Рисунок 1.15б), из-за чего происходит переход из изолятора в квазиметаллический проводник (Рисунок 1.24) [67], аналогично $TiNb_2O_7$ [30, 75].

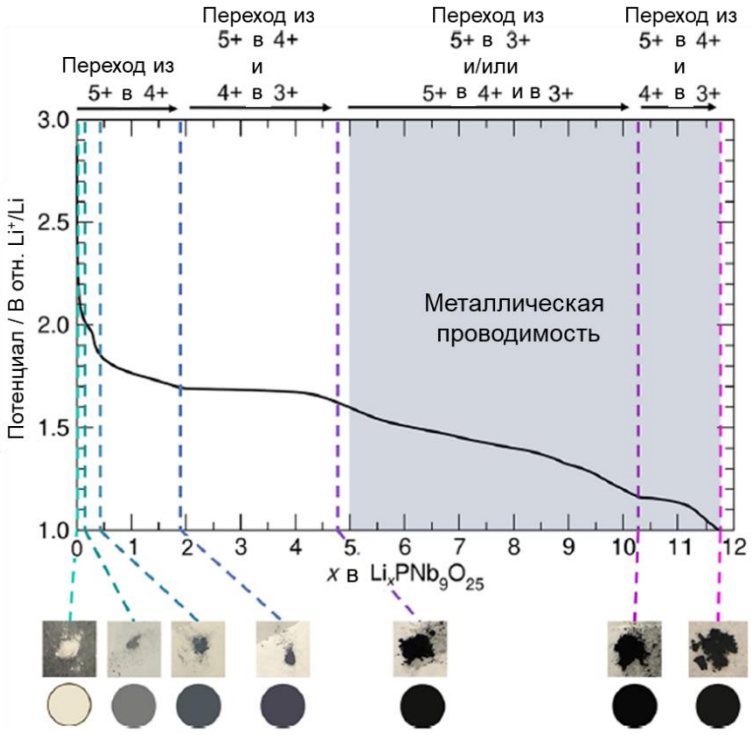


Рисунок 1.24 – Переход PNb_9O_{25} из изолятора в квазиметаллический проводник при интеркаляции лития [67]

Второе плато при 1,11 В было обнаружено только для PNb_9O_{25}, и, скорее всего, оно связано с заполнением атомами лития позиций с квадратным кислородным окружением (Рисунок 1.23ж) [64].

Существуют изоструктурные аналоги PNb_9O_{25}, такие как VNb_9O_{25}, $GeNb_{18}O_{47}$, Nb_2TaO_{15} и $AsNb_9O_{25}$ [67, 84, 89]. Электрохимические свойства в литиевых полуячейках были исследованы для VNb_9O_{25} и $GeNb_{18}O_{47}$ [52, 67, 84]. Несмотря на то, что VNb_9O_{25} изоструктурен PNb_9O_{25}, его

электрохимические свойства существенно отличаются (Рисунок 1.25а) [52, 67, 84]. На первом цикле происходит необратимое восстановление V^{5+} до V^{3+}, при этом ионы лития занимают позиции между тетраэдрами VO_4 (обозначены R.J. Cava [52] как пустоты VI типа) без возможности их покинуть (Рисунок 1.25б) [90]. Это сказывается на необратимой потере емкости примерно 60 мАч $г^{-1}$ после первого цикла (Рисунок 1.25а) [67, 90].

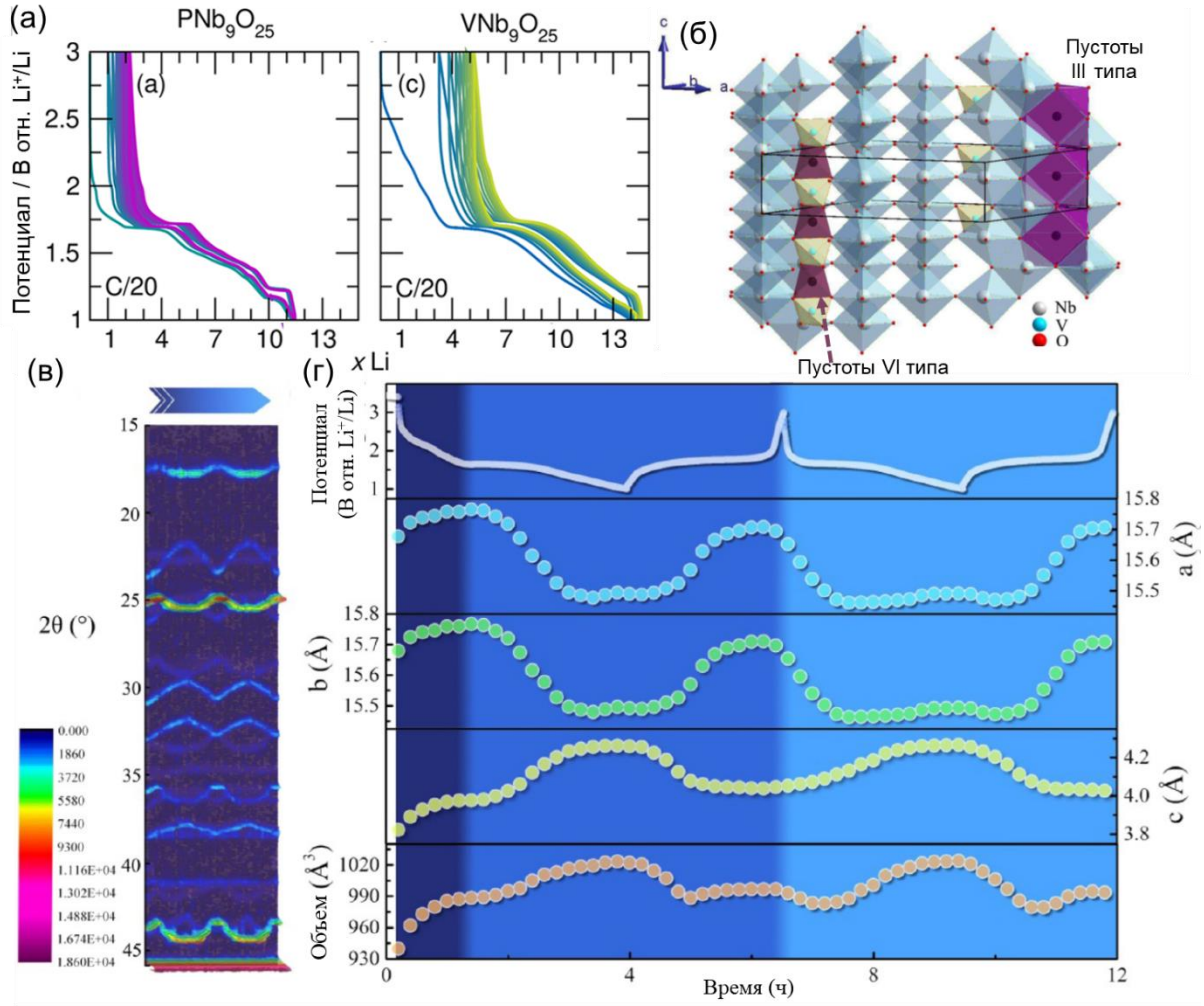


Рисунок 1.25 – Сравнение кривых циклирования PNb_9O_{25} и VNb_9O_{25} (а) [67], размещение пустот в структуре $V(P)Nb_9O_{25}$ согласно R.J. Cava [52, 90] (б), *in situ* рентгенограммы в ходе циклирования VNb_9O_{25} (в) и соответствующие изменения параметров элементарной ячейки (г) [90]

После необратимого процесса восстановления V^{5+} до V^{3+} происходит обратимое восстановление Nb^{5+} с соответствующей анизотропией изменений параметров элементарной ячейки (Рисунок 1.25в,г) [90], характерной для других фаз Уодсли-Рота [63, 67, 88].

Несмотря на отличие стехиометрии, рентгенограмма $GeNb_{18}O_{47}$ индицируется структурой $P(V)Nb_9O_{25}$ [89]. Предполагается, что в структуре $GeNb_{18}O_{47}$ есть точечные дефекты, расположенные вблизи тетраэдрических позиций (Рисунок 1.26) [91].

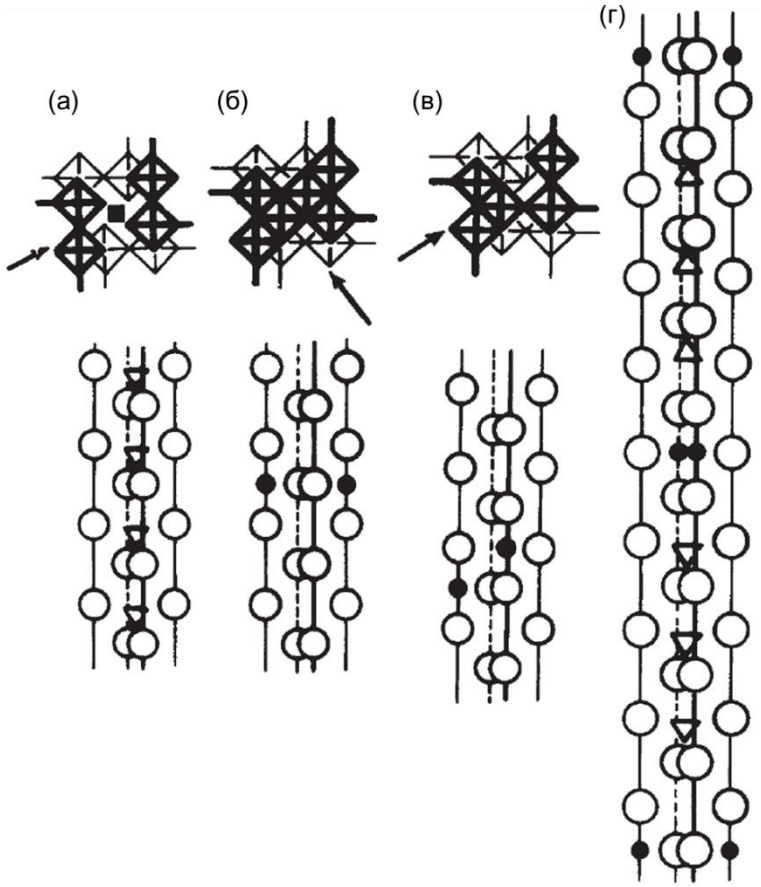


Рисунок 1.26 – Бездефектная тетраэдрическая позиция в структуре PNb_9O_{25} (а), дефекты в виде пары октаэдрических позиций, расположенных на одном уровне (б) и на разном (в), размещение точечных дефектов в структуре $GeNb_{18}O_{47}$ (г) [91]

Электрохимические свойства $GeNb_{18}O_{47}$ достоверно не изучены. Кривая циклирования этого соединения схожа с PNb_9O_{25} [84]. Считается, что германий электрохимически неактивен, и в электрохимических реакциях участвует только ниобий [92].

1.3.3. Смешанные оксиды ниобия и вольфрама

Существует большое разнообразие смешанных оксидов ниобия и вольфрама, которые были исследованы как аноды для ЛИА [10, 14, 27, 85]. Структуры всех фаз в системе Nb_2O_5–WO_3 происходят от структурного типа ReO_3 [93]. В зависимости от модификации структуры ReO_3 смешанные оксиды ниобия и вольфрама можно разделить на три группы (Рисунок 1.27) [93, 94].

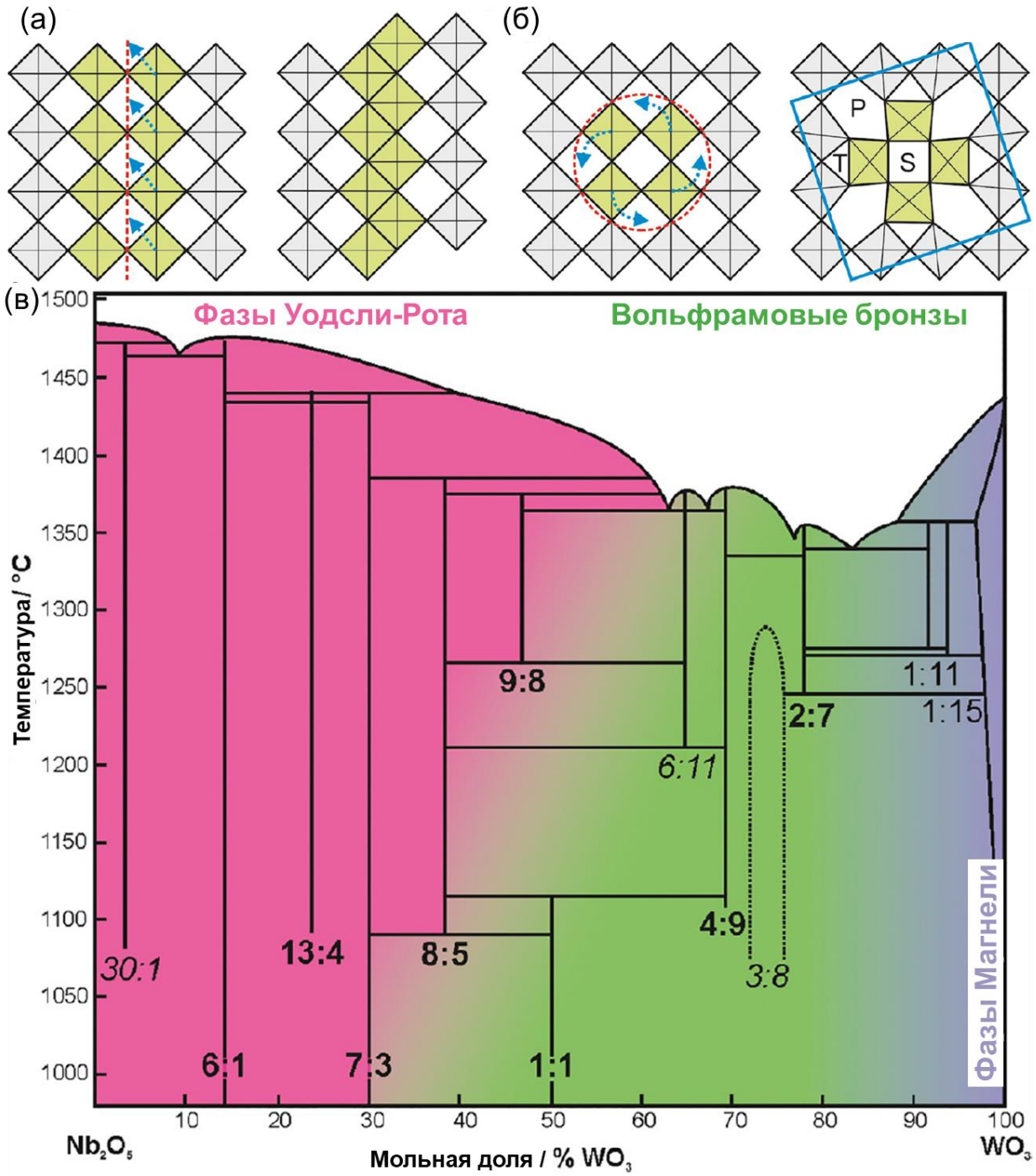


Рисунок 1.27 – Превращения структурного типа ReO_3: формирование плоскости кристаллографического сдвига (а), характерное для фаз Уодсли-Рота и фаз Магнели, поворот колонны 2 × 2 октаэдров на 45 градусов (б), характерный для вольфрамовых бронз, с образованием пентагональных (P) и тригональных туннелей (T) в дополнение к квадратным туннелям (S); фазовая диаграмма системы Nb_2O_5–WO_3 (в), достоверно исследованные составы отмечены жирным [93]

При соотношениях 2,5 ≤ O/M < 2,67 (где M = Nb, W), формируются фазы Уодсли-Рота [93]. Достоверно изучены структуры пяти фаз: $Nb_{12}WO_{33}$ (*C*2), $Nb_{26}W_4O_{77}$ (*C*2), $Nb_{14}W_3O_{44}$ (*I*4/*m*), $Nb_{16}W_5O_{55}$ (*C*2) и $Nb_{18}W_8O_{69}$ ($I\bar{4}$) (Рисунок 1.28) [93, 95–98].

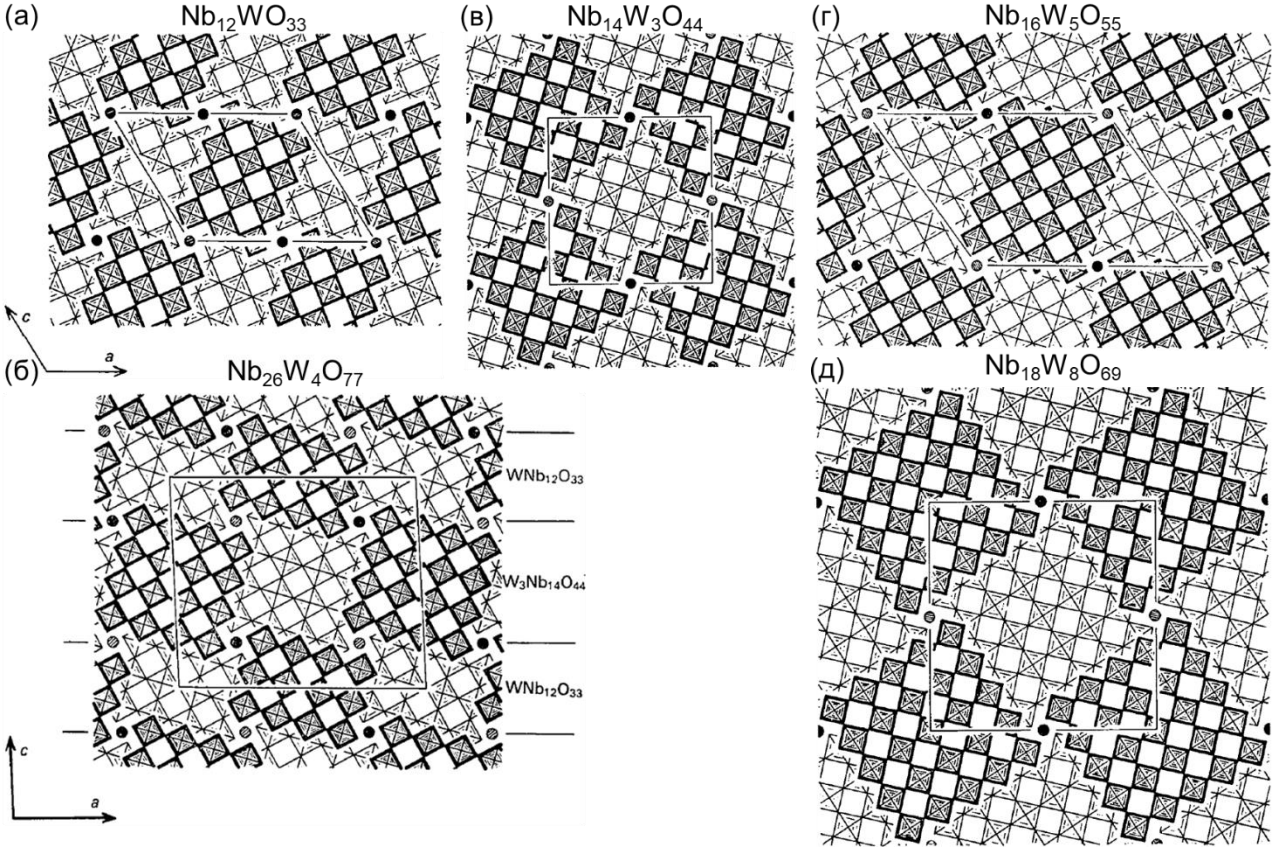


Рисунок 1.28 – Модели структур $Nb_{12}WO_{33}$ (а) [97], $Nb_{26}W_4O_{77}$ (б) [98], $Nb_{14}W_3O_{44}$ (в), $Nb_{16}W_5O_{55}$ (г) и $Nb_{18}W_8O_{69}$ (д) [97]

Структуры этих фаз различаются размерами блоков: $Nb_{12}WO_{33}$, $Nb_{14}W_3O_{44}$, $Nb_{16}W_5O_{55}$ и $Nb_{18}W_8O_{69}$ сформированы из блоков размером (3 × 4), (4 × 4), (4 × 5) и (5 × 5), соответственно (Рисунок 1.28) [93, 97]. Структура $Nb_{26}W_4O_{77}$ (Рисунок 1.28б) построена из фрагментов структур $Nb_{12}WO_{33}$ и $Nb_{14}W_3O_{44}$ [98]. Аналогичным образом построены структуры фаз, близкие к $30Nb_2O_5{\cdot}WO_3$, такие как $Nb_{26}WO_{68}$, $Nb_{40}WO_{103}$ и $Nb_{68}WO_{173}$, но они состоят из слоев структур $Nb_{12}WO_{33}$ и H-Nb_2O_5 (Рисунок 1.29), и их удалось обнаружить лишь в виде доменов с помощью электронного микроскопа высокого разрешения [99].

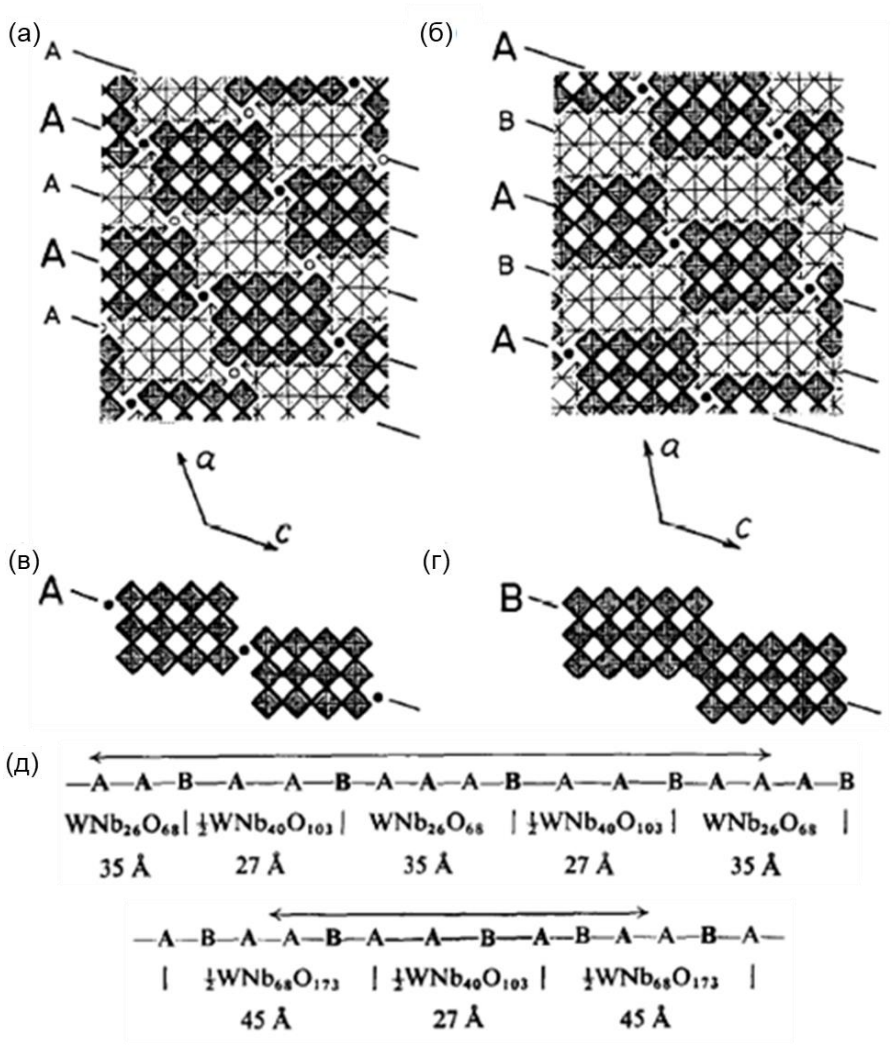


Рисунок 1.29 – Кристаллические структуры $Nb_{12}WO_{33}$ (а) и H-Nb_2O_5 (б), структурные слои «А» структуры $Nb_{12}WO_{33}$ (в) и «В» структуры H-Nb_2O_5 (г), последовательность слоев «А» и «В» для доменов $Nb_{26}WO_{68}$, $Nb_{40}WO_{103}$ и $Nb_{68}WO_{173}$ (д) [99]

Электрохимические свойства в литиевых полуячейках наиболее изучены для $Nb_{12}WO_{33}$, $Nb_{14}W_3O_{44}$ и $Nb_{16}W_5O_{55}$. Как и в случае смешанных оксидов титана и ниобия, кривые циклирования этих соединений имеют схожий вид с наличием характерного плато при 1,6 – 1,7 В отн. Li^+/Li (Рисунок 1.30) [100–103]. Как это обсуждалось в случае PNb_9O_{25}, плато на кривых циклирования связано с симметризацией октаэдров, формирующих плоскости кристаллографического сдвига, о чем свидетельствует анизотропия изменений параметров элементарной ячейки (Рисунки 1.15д, 31, 32) [65, 102, 104]. До плато при 1,6–1,7 В работает окислительно-восстановительная пара W^{6+}/W^{5+}, на самом плато работает пара Nb^{5+}/Nb^{4+}, ниже оставшейся области кривой циклирования работают пары W^{5+}/W^{4+} и Nb^{4+}/Nb^{3+} [102, 104].

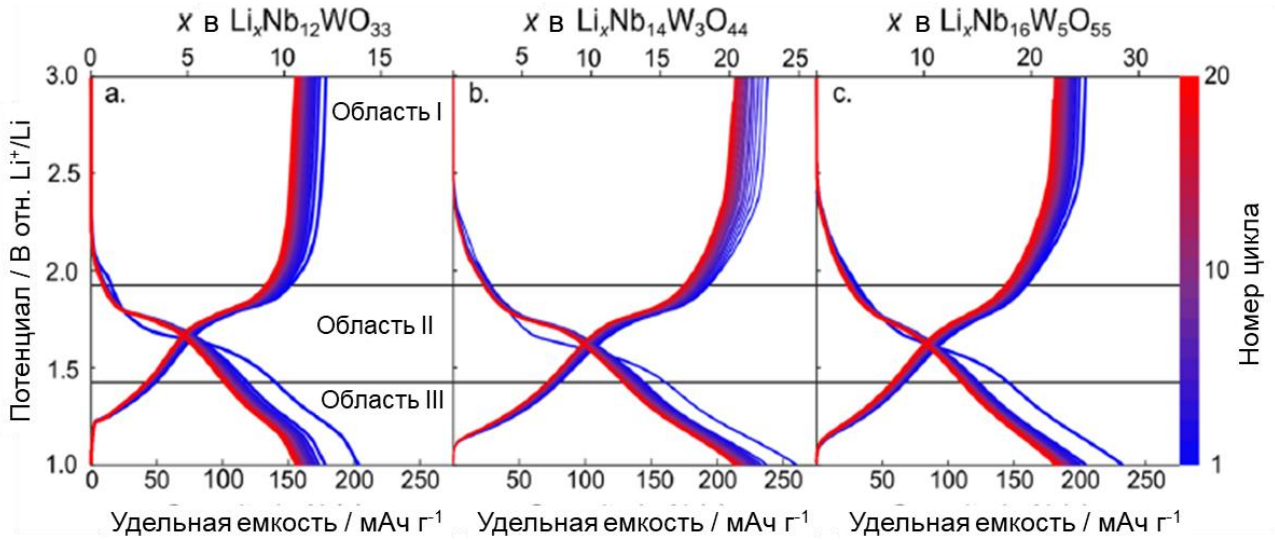


Рисунок 1.30 – Кривые циклирования для $Nb_{12}WO_{33}$, $Nb_{14}W_3O_{44}$ и $Nb_{16}W_5O_{55}$ [103]

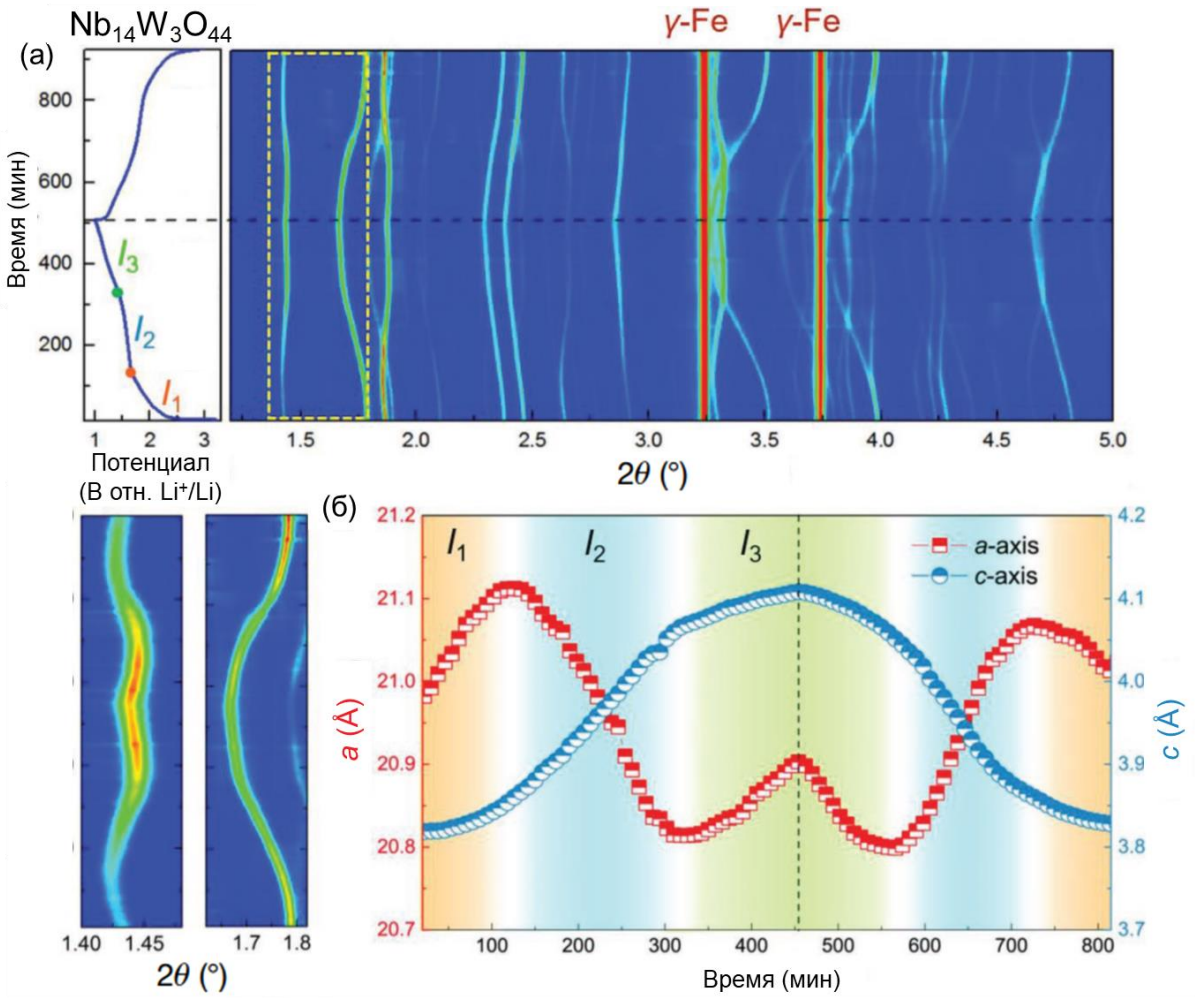


Рисунок 1.31 – *In situ* рентгенограммы в ходе циклирования $Nb_{14}W_3O_{44}$ (а) и соответствующие изменения параметров элементарной ячейки (б) [104]

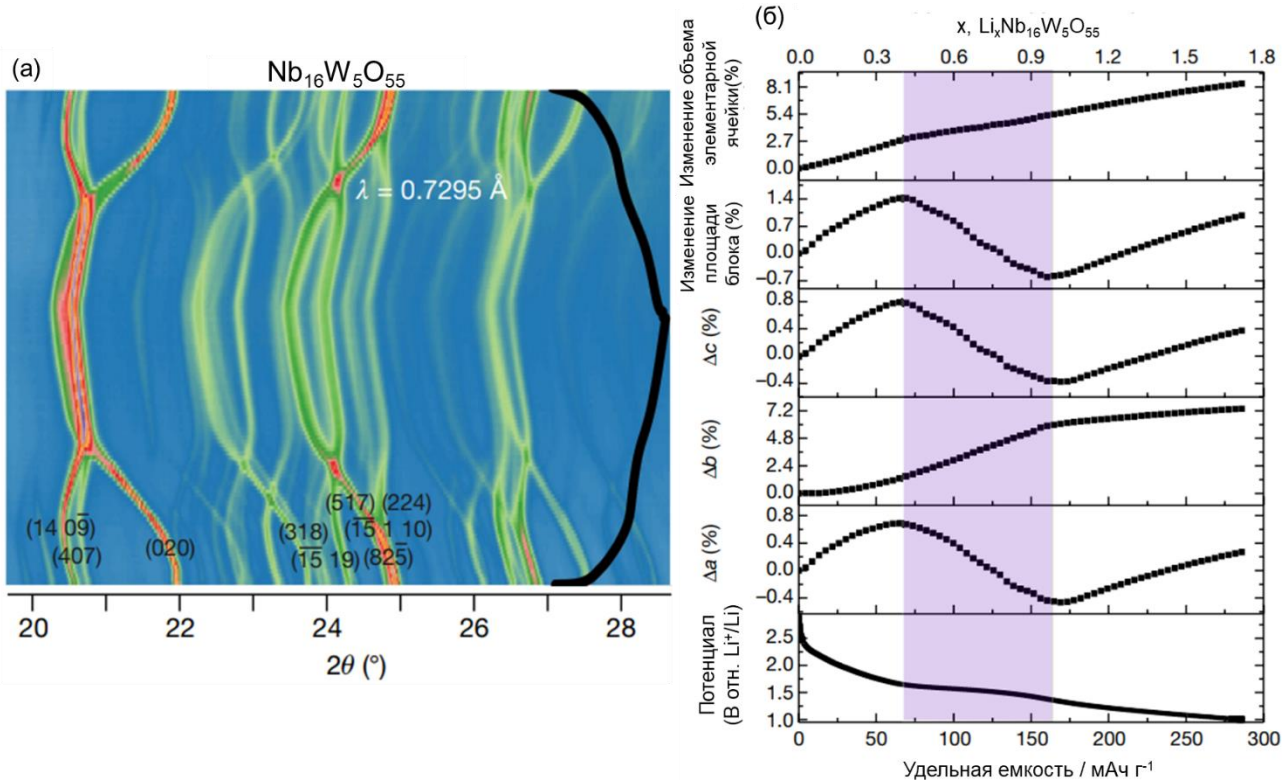


Рисунок 1.32 – *In situ* рентгенограммы в ходе циклирования $Nb_{16}W_5O_{55}$ (а) и соответствующие изменения параметров элементарной ячейки (б) [102]

Сведений об электрохимических свойствах $Nb_{26}W_4O_{77}$ известно мало. Тем не менее, на кривых циклирования $Nb_{26}W_4O_{77}$ наблюдали двухфазное плато (Рисунок 1.33) [105], характерное для других фаз Уодсли-Рота.

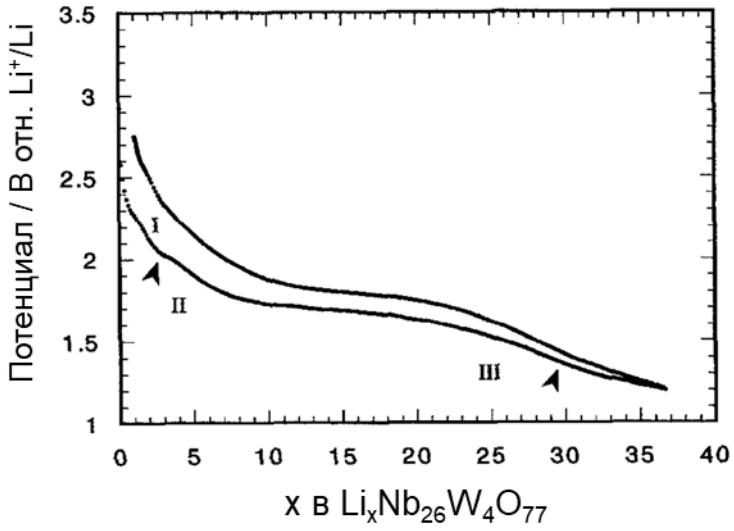


Рисунок 1.33 – Кривая циклирования $Nb_{26}W_4O_{77}$ [105]

Аналогично $TiNb_2O_7$ (Рисунок 1.18) [75], проводимость ионов лития в $Nb_{12}WO_{33}$, и $Nb_{14}W_3O_{44}$ преимущественно одномерная и ограничена плоскостями кристаллографического

сдвига (Рисунок 1.34) [106]. Предполагается, что такая закономерность применима и для других фаз Уодсли-Рота [106].

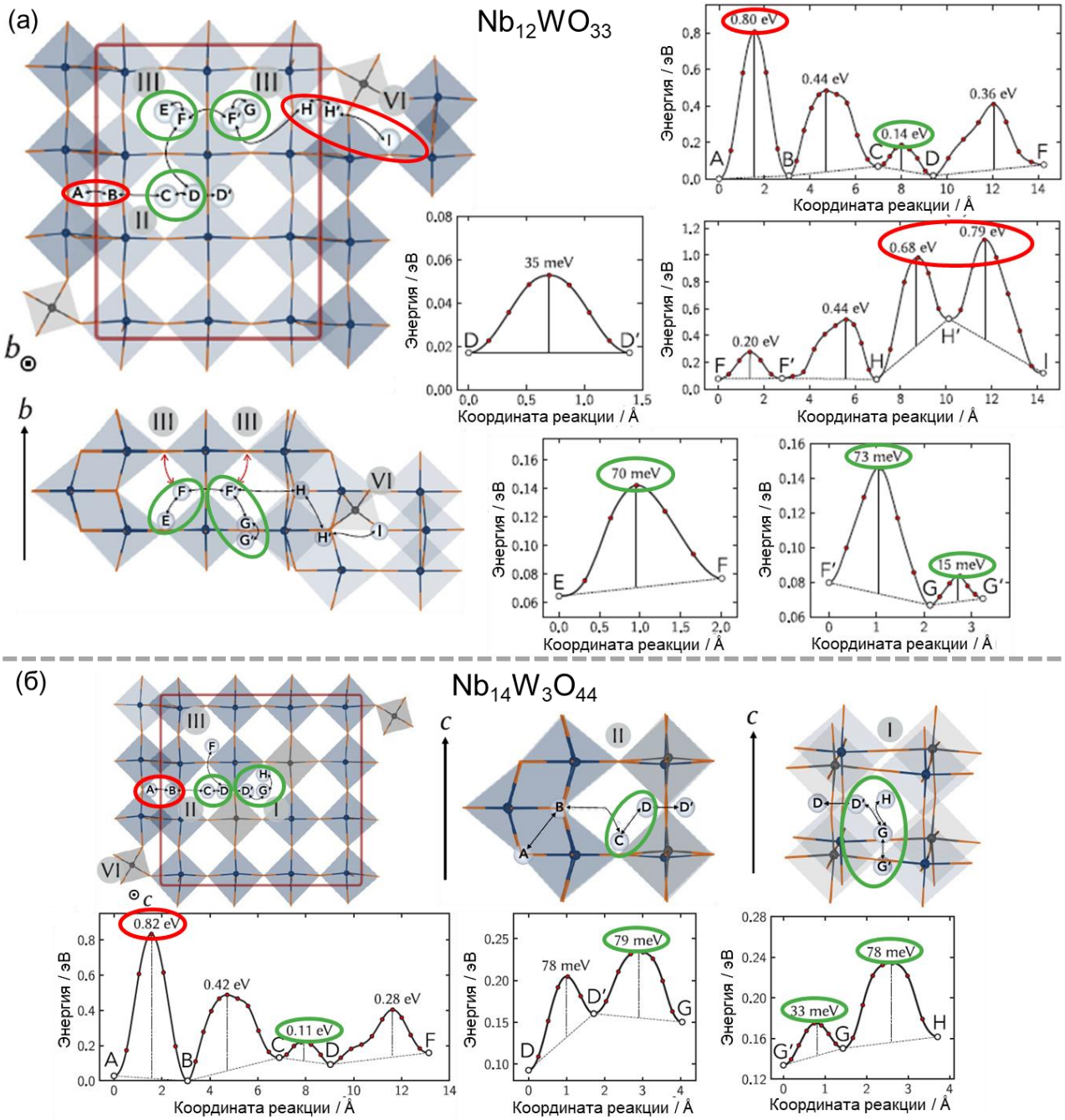


Рисунок 1.34 – Пути и барьеры миграции ионов лития в структуре $Nb_{12}WO_{33}$ (а) и $Nb_{14}W_3O_{44}$ (б), зеленым обозначены пути, обеспечивающие перколяционную сеть проводимости, красным обозначены затрудненные пути [106]

C.P. Koçer с соавторами [106] предположили, что с увеличением размера (m × n) блока в структуре фазы Уодсли-Рота, улучшается диффузия лития. Позже эта гипотеза была

экспериментально подтверждена на примере ряда соединений $Nb_{12}WO_{33}$ (3 × 4), $Nb_{14}W_3O_{44}$ (4 × 4) и $Nb_{16}W_5O_{55}$ (4 × 5) (Рисунок 1.35) [103].

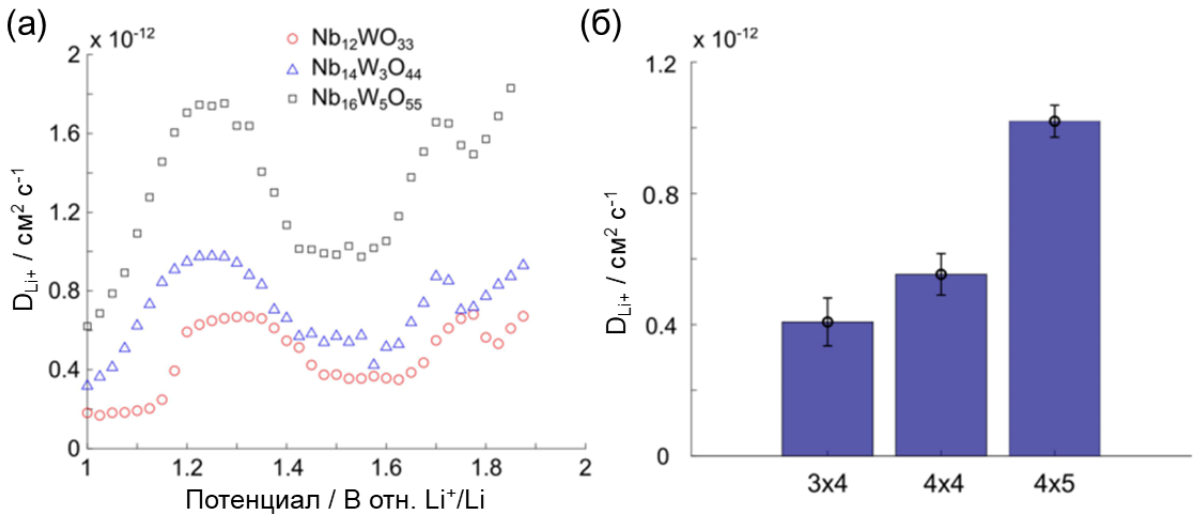


Рисунок 1.35 – Зависимости химического коэффициента диффузии ионов лития от потенциала (а) и его средние значения (б) для $Nb_{12}WO_{33}$, $Nb_{14}W_3O_{44}$ и $Nb_{16}W_5O_{55}$ [103]

Эта корреляция распространяется и на $Nb_{18}W_8O_{69}$ с размером блоков (5 × 5) [45]. C.P. Grey и K.J. Griffith [45] методом ЯМР спектроскопии рассчитали коэффициент диффузии лития порядка 10^{-11} м^2 с$^{-1}$ при комнатной температуре для $Nb_{18}W_8O_{69}$. Они утверждают [45], что это значение сравнимо со значениями коэффициента диффузии других ионных проводников, таких как $LiTi_2(PS_4)_3$ (1.2×10^{-11} м^2 с$^{-1}$) [107] и $Li_{11}Si_2PS_{12}$ (3.5×10^{-12} м^2 с$^{-1}$) [108]. На текущий момент другие работы, в которых $Nb_{18}W_8O_{69}$ исследовали в качестве анода для ЛИА, неизвестны в связи с трудностями синтеза этой фазы, поскольку $Nb_{18}W_8O_{69}$ стабилен в интервале температур 1265–1375°C (Рисунок 1.27в) [45, 93, 94], а при высоких температурах происходит сублимация WO_3 [109].

Кристаллические структуры фаз, образующиеся при соотношениях $2{,}67 \leq O/M < 2{,}9$ (где M = Nb, W) происходят от структурного типа ReO_3 путем поворота колонны 2 × 2 октаэдров на 45 градусов (Рисунок 1.27б) с образованием пентагональных туннелей, которые могут заполняться атомами металла для достижения определенного соотношения O/M [93, 94]. Такая трансформация характерна для класса соединений, называемых тетрагональными вольфрамовыми бронзами с общей формулой M_xWO_3 ($0 < x < 1$, M = Na, K) [93, 110]. Вольфрамовые бронзы получили такое название в 1824 году, когда F. Wöhler пропустил водород через нагретый раствор Na_2WO_4 и обнаружил осадок золотисто-желтого цвета, обладающим металлическим блеском [110]. В 1954 году G. Hägg и A. Magnéli исследовали структуры вольфрамовых бронз и показали, что атомы щелочных металлов занимают позиции в

пентагональных туннелях между октаэдрами (Рисунок 1.36а) [110]. В случае смешанных оксидов ниобия и вольфрама в пентагональных туннелях вместо атомов щелочных металлов размещены цепочки чередующихся атомов -M-O- (M = Nb, W), образуя пентагональные бипирамиды MO_7 [93]. По такому принципу, были решены структуры Nb_2WO_8, $Nb_8W_9O_{47}$ и $Nb_4W_7O_{31}$ (Рисунок 1.36б–г) [93].

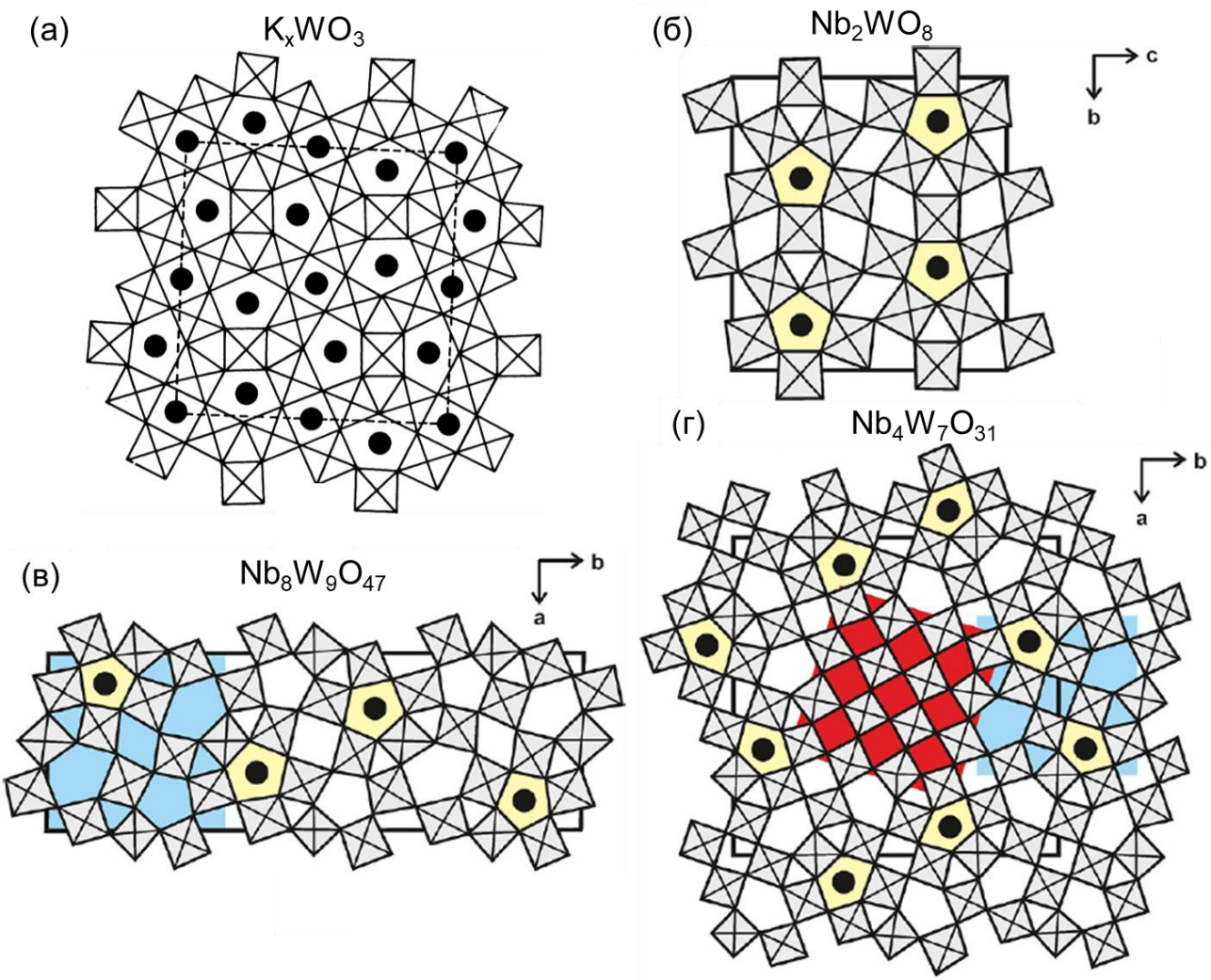


Рисунок 1.36 – Модели структур тетрагональной вольфрамовой бронзы M_xWO_3 (а) [110], Nb_2WO_8 (б), $Nb_8W_9O_{47}$ (в) и $Nb_4W_7O_{31}$ (г) [93]

Поскольку структуры Nb_2WO_8, $Nb_8W_9O_{47}$ и $Nb_4W_7O_{31}$ заметно отличаются от структур фаз Уодсли-Рота, то их кривые циклирования имеют иной вид без характерного плато при 1,6 В отн. Li^+/Li (Рисунок 1.37а-в) [111–113]. Эти фазы вызывают меньше интереса у исследователей, поскольку у них не реализуется окислительно-восстановительная пара W^{5+}/W^{4+}, и, как следствие, удельные емкости у этих фаз ниже, чем у фаз Уодсли-Рота (Рисунок 1.37г) [113].

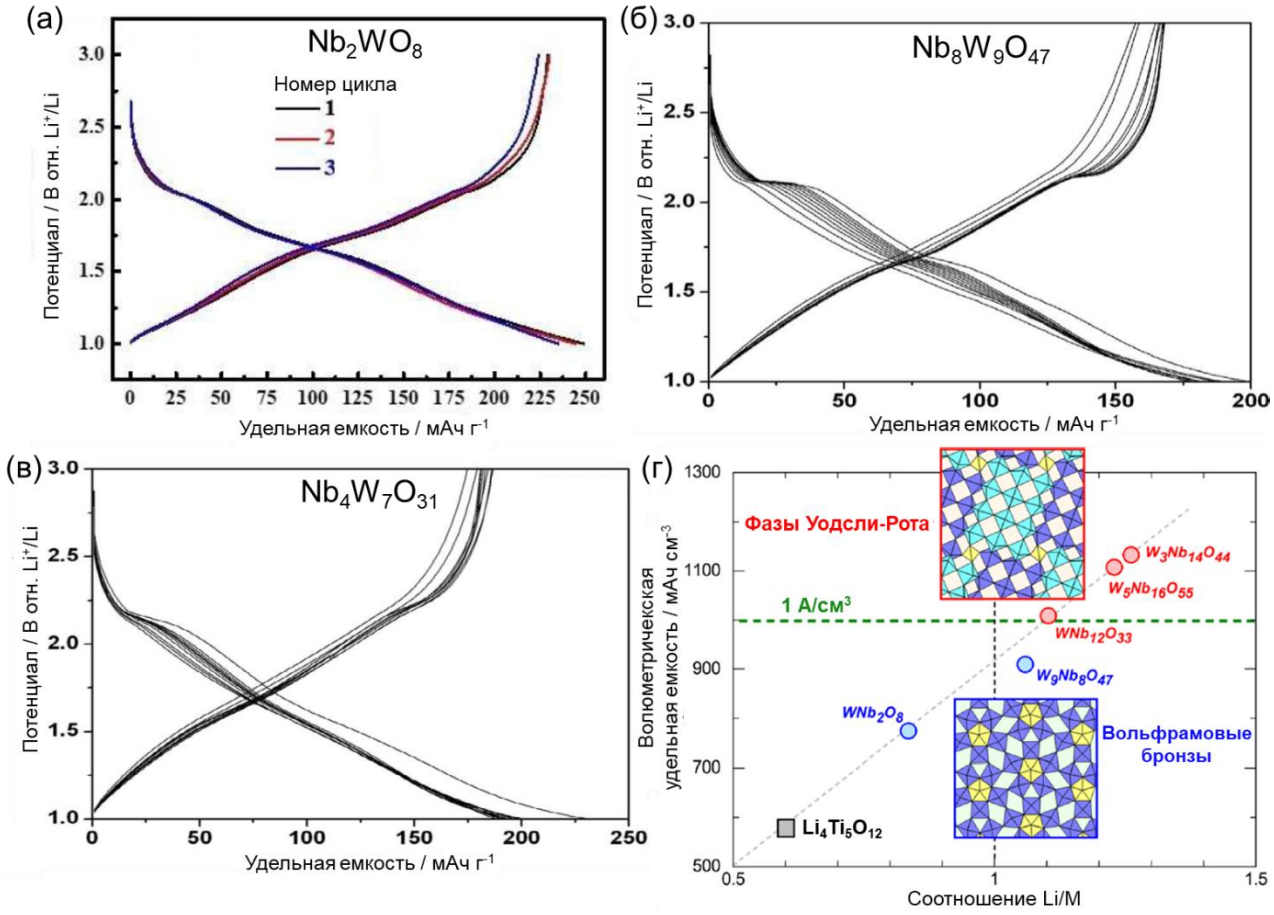


Рисунок 1.37 – Кривые циклирования Nb_2WO_8 (а) [111], $Nb_8W_9O_{47}$ (б) и $Nb_4W_7O_{31}$ (с) [112], сравнение волюметрических удельных емкостей смешанных оксидов ниобия и вольфрама [113]

Фазовые превращения при циклировании Nb_2WO_8, $Nb_8W_9O_{47}$ и $Nb_4W_7O_{31}$ закономерно отличаются от фаз Уодсли-Рота. Например, для Nb_2WO_8 характерны две стадии с механизмом твердых растворов без промежуточного разделения на две фазы (Рисунок 1.38) [114].

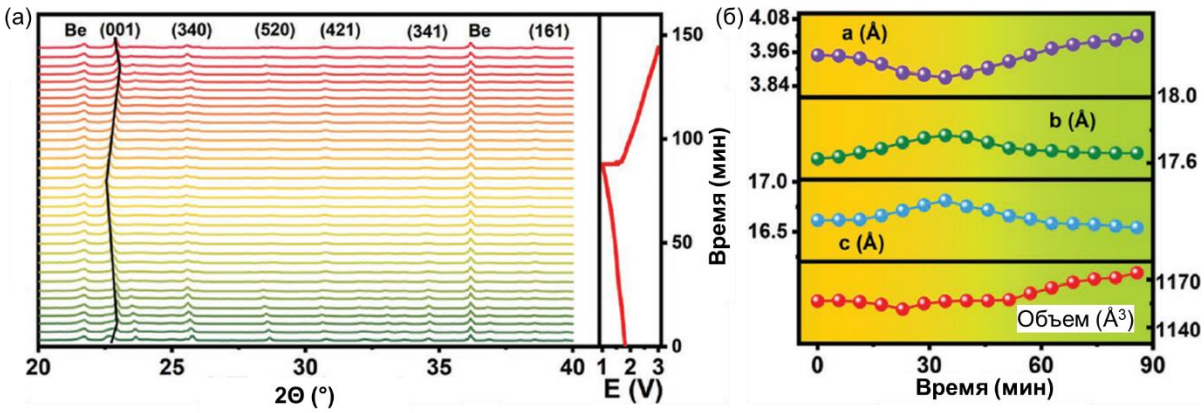


Рисунок 1.38 – *In situ* рентгенограммы в ходе циклирования Nb_2WO_8 (а) и соответствующие изменения параметров элементарной ячейки (б) [114]

J. Shu с соавторами [115] утверждают, что при циклировании $Nb_8W_9O_{47}$ происходит разделение на две фазы при 1,75 В отн. Li^+/Li., однако рентгенограммы уточнили одной фазой (Рисунок 1.39а,б). В случае $Nb_4W_7O_{31}$ наблюдали три стадии с механизмом твердых растворов с разной анизотропией изменений параметров элементарной ячейки (Рисунок 1.39в,г) [116].

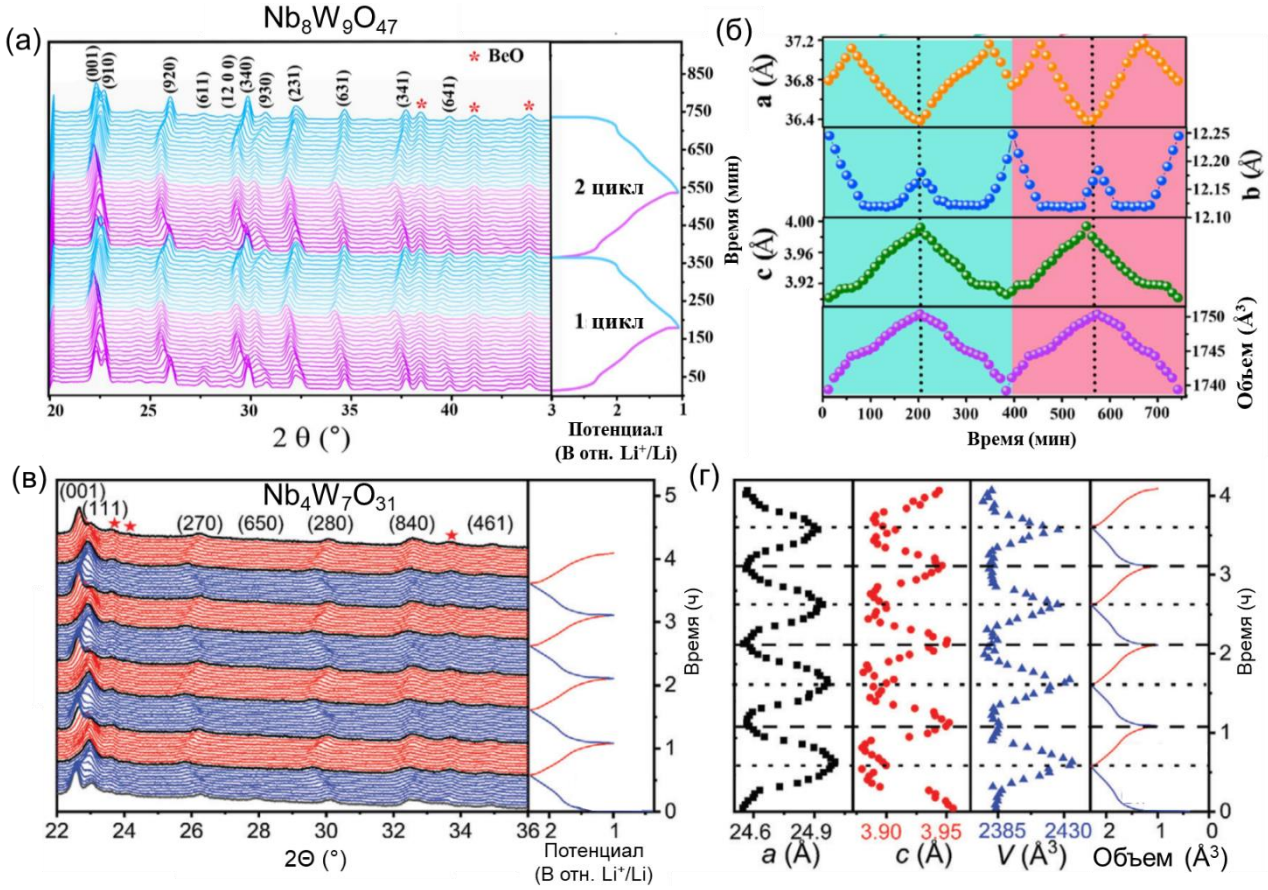


Рисунок 1.39 – *In situ* рентгенограммы в ходе циклирования $Nb_8W_9O_{47}$ [115] и $Nb_4W_7O_{31}$ [116] (а, в), и соответствующие изменения параметров элементарной ячейки (б, г)

Существуют недостоверные сведения о составах, близких к $Nb_8W_9O_{47}$, таких как $6Nb_2O_5{\cdot}11WO_3$ и $3Nb_2O_5{\cdot}8WO_3$ (Рисунок 1.27в) [93, 94, 117]. Группой S. Horiuchi с соавторами [118] было установлено, что фазы $6Nb_2O_5{\cdot}11WO_3$ не существует. H. Obayashi и J.S. Anderson [119] выявили, что состав $3Nb_2O_5{\cdot}8WO_3$ является фазой прорастания структур $Nb_8W_9O_{47}$ и $Nb_4W_7O_{31}$.

Известны работы [102, 120–122], в которых состав $Nb_{18}W_{16}O_{93}$ исследуют в качестве анодного материала для ЛИА. Данный состав отсутствует в фазовой диаграмме системы Nb_2O_5–WO_3. Гипотетически считается, что структура $Nb_{18}W_{16}O_{93}$ похожа на $Nb_8W_9O_{47}$ ($2 \times Nb_8W_9O_{47} = Nb_{16}W_{18}O_{94}$), но с другим расположением пентагональных колонн (Рисунок 1.40) [93, 117]. Расположение этих колонн не было подтверждено методами просвечивающей электронной микроскопии или монокристальной рентгеновской дифракцией.

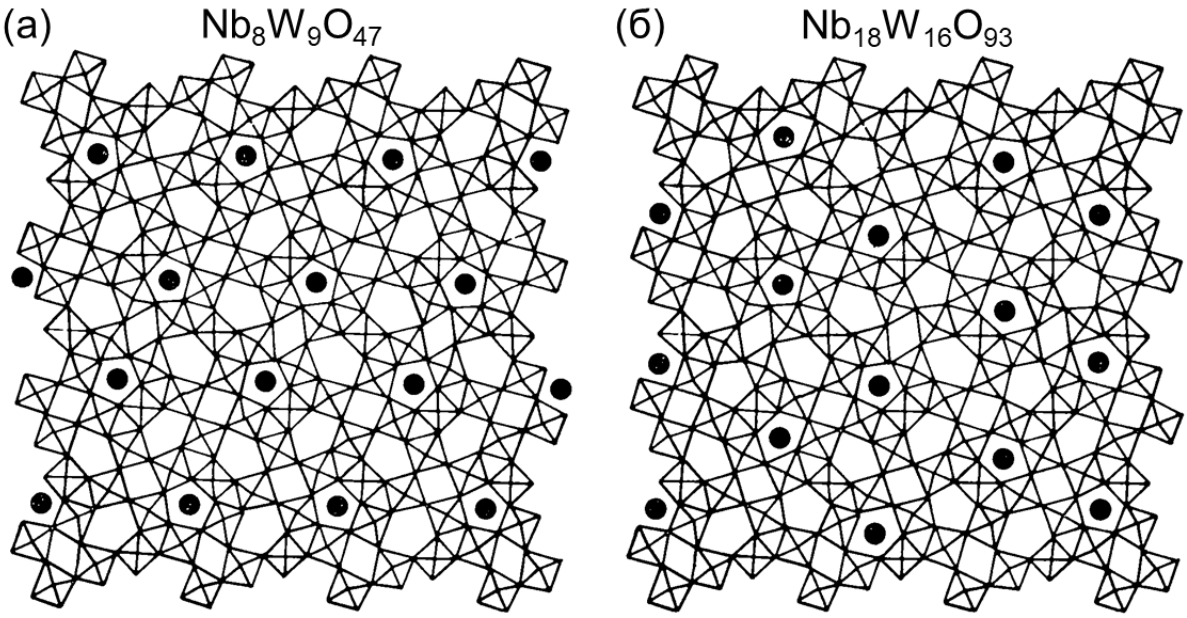


Рисунок 1.40 – Сравнение моделей структур $Nb_8W_9O_{47}$ (а) и $Nb_{18}W_{16}O_{93}$ (б) [117]

$Nb_8W_9O_{47}$ и $Nb_{18}W_{16}O_{93}$ имеют практически одинаковую метрику элементарной ячейки, из-за чего трудно различить эти фазы методом порошковой дифракции [93]. Просвечивающая электронная микроскопия состава $Nb_{18}W_{16}O_{93}$ выявила структуру $Nb_8W_9O_{47}$ с наличием дефектов (Рисунок 1.41) [93, 120].

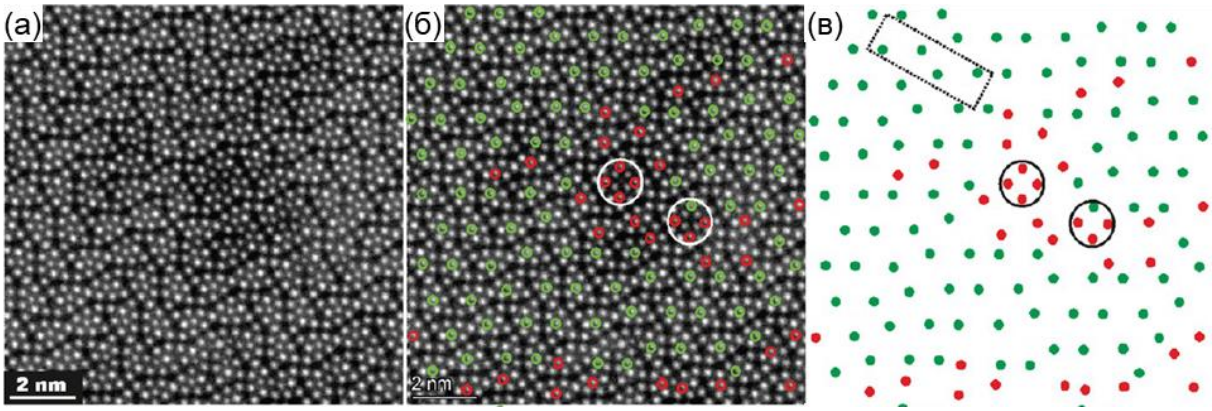


Рисунок 1.41 – Изображение состава $Nb_{18}W_{16}O_{93}$, полученное просвечивающей электронной микроскопией (а) с выделением пентагональных колонн (б, в), зеленым отмечены позиции колонн, соответствующие $Nb_8W_9O_{47}$, красным обозначены дефекты [93]

В нескольких работах [101, 121] исследовали состав $Nb_{18}W_{16}O_{93}$ методом *in situ* рентгеновской дифракции и показали сложную серию стадий превращений с разной анизотропией изменений параметров элементарной ячейки (Рисунок 1.42), отличную от $Nb_8W_9O_{47}$ (Рисунок 1.39а,б) [115]. Различие результатов работ [102, 115, 121] можно объяснить

разными условиями съемок в разных лабораториях, например, количеством экспериментальных точек для съемки рентгенограмм.

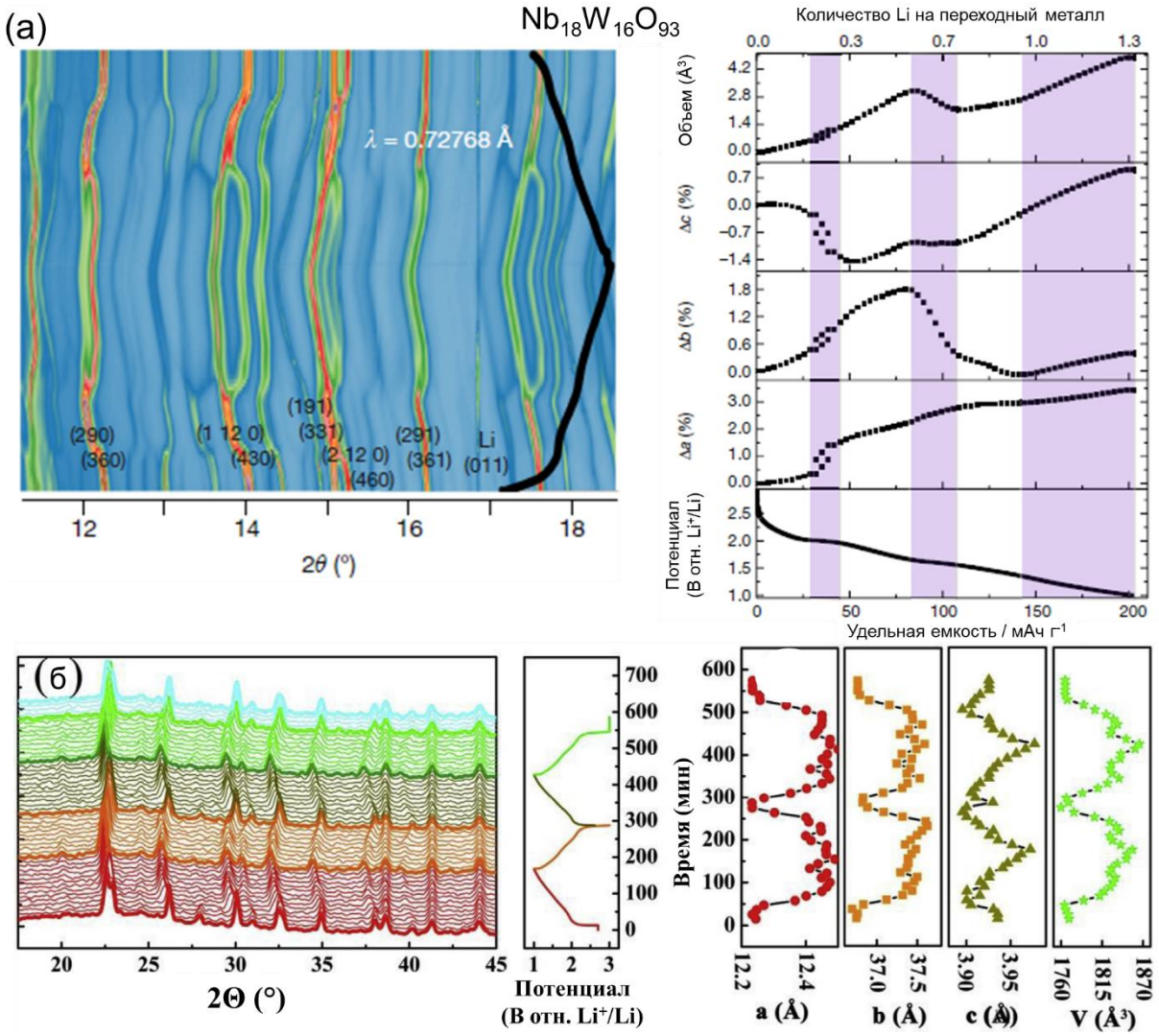


Рисунок 1.42 – Данные *in situ* рентгеновской дифракции для $Nb_{18}W_{16}O_{93}$ двух исследовательских групп [102] (а) и [121] (б)

Несмотря на то, что гипотетическая модель структуры $Nb_{18}W_{16}O_{93}$ не была экспериментально подтверждена, для этой структуры проводили моделирование миграции ионов лития (Рисунок 1.43) [122]. В структуре $Nb_{18}W_{16}O_{93}$ была выявлена трехмерная диффузия лития, но наиболее упрощенная диффузия проходит вдоль одной оси.

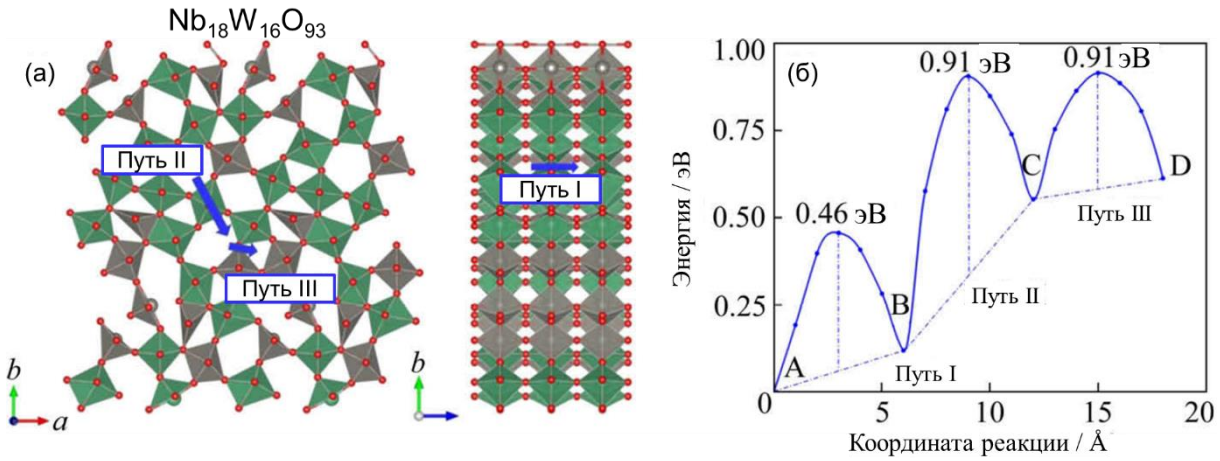


Рисунок 1.43 – Пути (а) и барьеры миграции ионов лития (б) в структуре $Nb_{18}W_{16}O_{93}$ [122]

При соотношениях 2,9 ≤ O/M < 3,0 R.S. Roth и J.L. Waring [94] обнаружили две фазы состава $Nb_2O_5{\cdot}11WO_3$ и $Nb_2O_5{\cdot}15WO_3$ и предположили, что они являются фазами Магнели состава $(Nb,W)_nO_{3n-1}$ (Рисунок 1.44) [123]. У них отсутствовали данные монокристальной дифракции, поэтому фазы остались непроиндицированными [94]. P. Gado и A. Magnéli [123] при допировании WO_3 небольшими количествами ниобия или тантала подтвердили образование фаз Магнели.

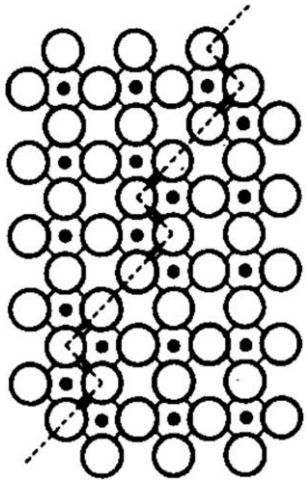


Рисунок 1.44 – Кристаллографический сдвиг в фазах Магнели [123]

У фаз Магнели, в отличие от фаз Уодсли-Рота, плоскости кристаллографического сдвига параллельны между собой и не пересекаются [124]. Как обсуждалось ранее, считается, что именно пересекающиеся плоскости кристаллографического сдвига обеспечивают устойчивость кристаллической структуры при интеркаляции лития (Рисунок 1.19г) [52]. Поэтому, смешанные оксиды ниобия и вольфрама при соотношениях 2,9 ≤ O/M < 3,0 не исследовались как аноды для ЛИА.

Вольфрам является относительно тяжелым элементом, следовательно, удельные характеристики смешанных оксидов ниобия и вольфрама будут уступать смешанным оксидам титана и ниобия. Существуют работы, в которых вместо вольфрама использовали более легкий молибден, таким образом, получая фазы Уодсли-Рота, такие как $Nb_{12}MoO_{33}$ [125], $Nb_{26}MoO_{77}$ [126] и $Nb_{14}Mo_3O_{44}$ [127] (Рисунок 1.45). Однако, потенциалы окислительно-восстановительных пар Mo^{6+}/Mo^{5+} и Mo^{5+}/Mo^{4+} составляют 2,2 – 2,3 и 1,8 – 1,9 В отн. Li^+/Li соответственно [125-127], что сказывается на низкой электродвижущей силе при разработке полных ячеек с этими анодами.

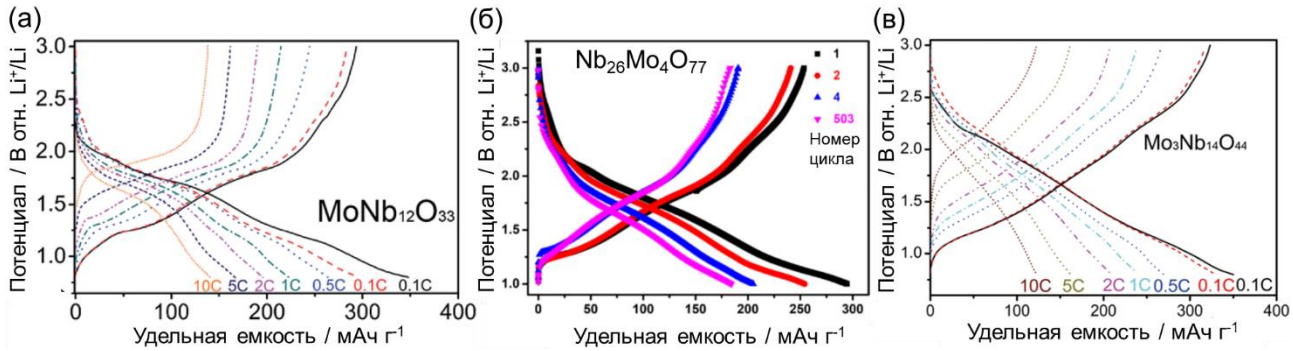


Рисунок 1.45 – Кривые циклирования $Nb_{12}MoO_{33}$ (а) [125], $Nb_{26}MoO_{77}$ (б) [126] и $Nb_4W_7O_{31}$ (с) [127]

Существуют сведения о молибденовой бронзе $Nb_2Mo_3O_{14}$ (Рисунок 1.46), для которой в фазовой диаграмме отсутствует изоструктурный аналог с вольфрамом (Рисунок 1.27в) [128–130]. Окислительно-восстановительные пары Mo^{6+}/Mo^{5+} и Mo^{5+}/Mo^{4+} для этого соединения составляют 2,4–2,7 и 1,9 В отн. Li^+/Li [130] соответственно, что снизит напряжение полной ячейки.

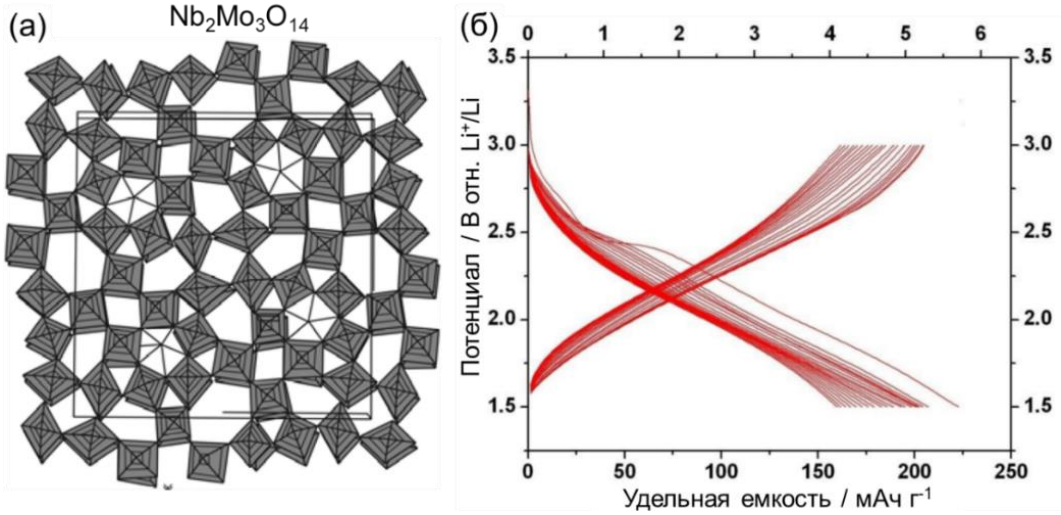


Рисунок 1.46 – Модель структуры (а) [129] и кривая циклирования $Nb_2Mo_3O_{14}$ (б) [130]

1.3.4. Полиморфные модификации Nb_2O_5

Для бинарного соединения Nb_2O_5 известны свыше 15 полиморфных модификаций [131–135]. Иногда возникает путаница в обозначениях модификаций Nb_2O_5 из-за того, что разными исследовательскими группами были использованы разные номенклатуры [136, 137]. Полиморфы могли обозначать либо греческими буквами (α, β, γ, …), в порядке убывания по термодинамической стабильности, либо римскими цифрами в аналогичном порядке (I, II, III, …), либо на основании сингонии кристаллической структуры: M (моноклинный), O (орторомбический), T (тетрагональный), H (гексагональный). H. Schäfer [136] следовал номенклатуре, которая изначально была введена G. Brauer в 1941 году [138]. Согласно этой номенклатуре, полиморфы Nb_2O_5 классифицировались на основании температуры синтеза: TT (нем. Tief-Tief, «низкий-низкий»), T (нем. Tief, «низкий»), M (нем. Medium, «средний») и H (нем. Hoch, «высокий»). Новые полиморфы Nb_2O_5 H. Schafer классифицировал на основании формы кристаллов: B (нем. Blätter, «пластины»), N (нем. Nadeln, «иглы»), P (нем. «Prismen», призмы) [136, 137]. Таким образом, под буквой H можно подразумевать либо высокотемпературный полиморф с моноклинной сингонией, либо низкотемпературный полиморф с псевдогексагональнальной сингонией, а под буквой M – среднетемпературный орторомбический полиморф или моноклинный высокотемпературный полиморф. Поэтому при анализе литературы по Nb_2O_5 следует обращать внимание на температуру синтеза Nb_2O_5 и его сингонию.

В 1965 году H. Schäfer провел критический обзор литературы и сопоставил между собой разные номенклатуры [137]. Он отметил, что обозначать полиморфы греческими буквами следует, когда для химического соединения известны все модификации, и что в случае Nb_2O_5 имеется недостаток достоверных сведений, поэтому предложения ввести номенклатуру, использующую греческие буквы, являются преждевременными. Он отдавал предпочтение номенклатуре, основанной на классификации полиморфов Nb_2O_5 по температуре синтеза и форме кристаллов. В то время как H. Schäfer с соавторами смогли сопоставить некоторые из полиморфов, о которых сообщали разные авторы, были и другие модификации Nb_2O_5, такие как ε, I-high и II, которые они не смогли синтезировать и изучить, из-за чего было предположено, что эти фазы являются метастабильными и/или несоответствующими стехиометрии Nb_2O_5 [136, 137].

Среди всех полиморфных модификаций Nb_2O_5 только TT, T, M и H модификации исследуются в качестве анодных материалов для ЛИА [132–134, 139–141]. Остальные модификации такие, как N, P и R, практически не были исследованы [132, 133] ввиду трудностей синтеза и/или невозможности получить чистую фазу [137]. Кроме того, существует модификация B-Nb_2O_5, которая электрохимически неактивна в литиевых полуячейках [142].

Высокотемпературная моноклинная модификация H-Nb_2O_5 является самой термодинамически стабильной фазой, которая образуется при нагреве любой другой

модификации до 900–1100°C [136, 137, 142]. H-Nb_2O_5 кристаллизуется в пространственной группе *P*2/*m* [143] и относится к фазам Уодсли-Рота [46]. Кристаллическая структура H-Nb_2O_5 построена из $(3 \times 4)_1$ блоков, изолированных между собой тетраэдрическими позициями и связанных с бесконечными цепями $(3 \times 5)_\infty$ блоков (Рисунок 1.7б) [46, 142]. Среди других полиморфов, H-Nb_2O_5 демонстрирует наибольшую удельную емкость [142], что свидетельствует о том, что при интеркаляции лития в H-Nb_2O_5 реализуется окислительно-восстановительная пара Nb^{4+}/Nb^{3+} в дополнение к Nb^{5+}/Nb^{4+}. Кривая циклирования H-Nb_2O_5 схожа с большинством фаз Уодсли-Рота и имеет характерное плато при 1,67 В отн. Li^+/Li (Рисунок 1.47б) [142, 144].

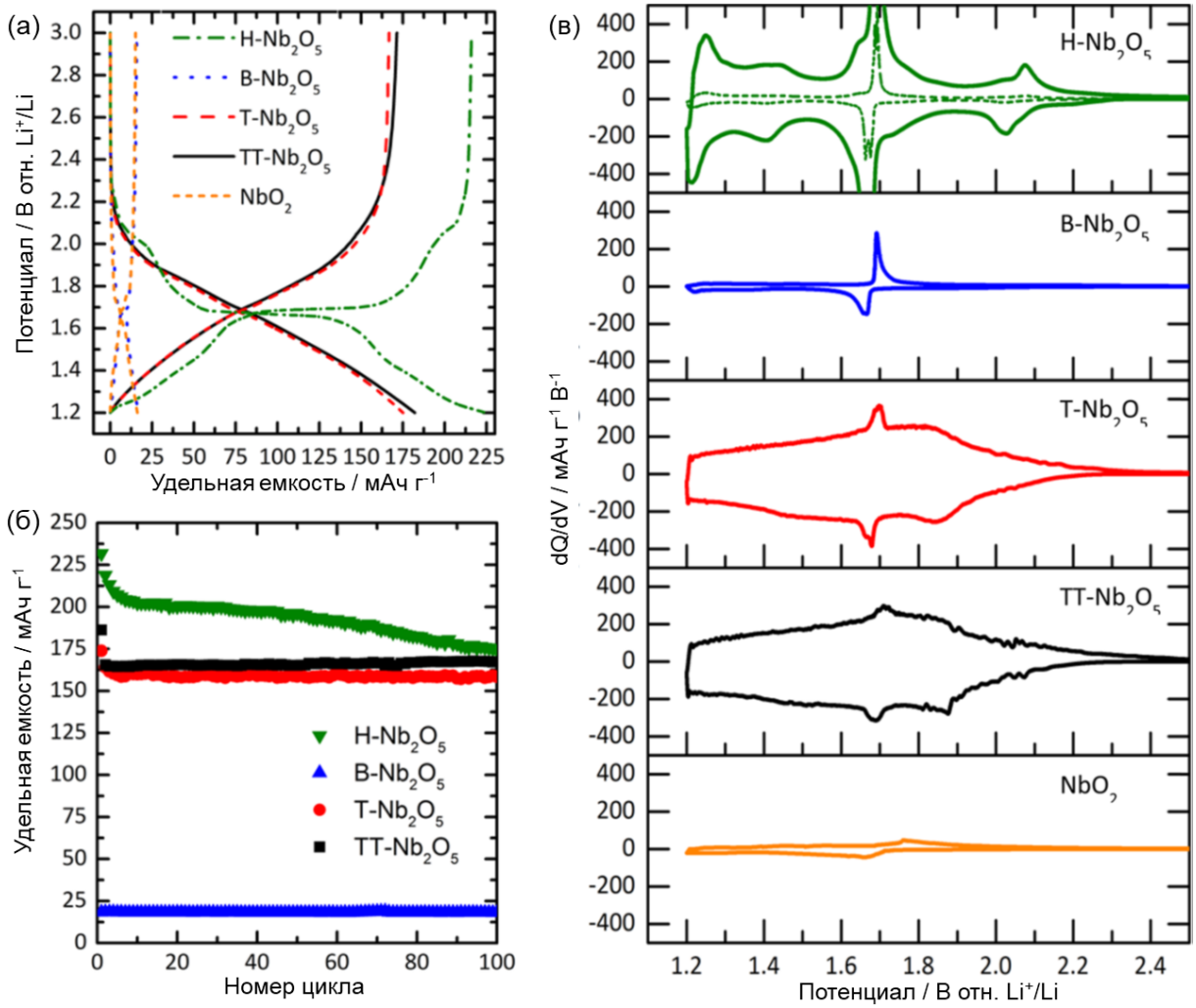


Рисунок 1.47 – Сравнение кривых циклирования (а), зависимостей удельной емкости от номера цикла (б) и дифференциальных кривых циклирования (в) H, B, T и TT модификаций Nb_2O_5 и NbO_2, пунктирная зеленая линия на дифференциальной кривой H-Nb_2O_5 показывает его уменьшенный в 20 раз масштаб [142]

Как и в других фазах Уодсли-Рота, плато при 1,67 В отн. Li^+/Li соответствует двухфазному механизму интеркаляции лития (Рисунок 1.48) [145]. Во многих работах считают разделение на

две фазы основным недостатком, ограничивающим проводимость ионов лития, что делает мощностные характеристики H-Nb_2O_5 хуже T и TT модификаций [141, 146]. Однако Z. Song с соавторами [145] показали, что на самом деле причина относительно плохих мощностных характеристик H-Nb_2O_5 заключается в анизотропии ионной и электронной проводимости [142, 147]. Когда Z. Song с соавторами [145] нанесли углеродное покрытие на H-Nb_2O_5, они наблюдали увеличение значения химического коэффициента диффузии лития на плато при 1,67 В отн. Li^+/Li.

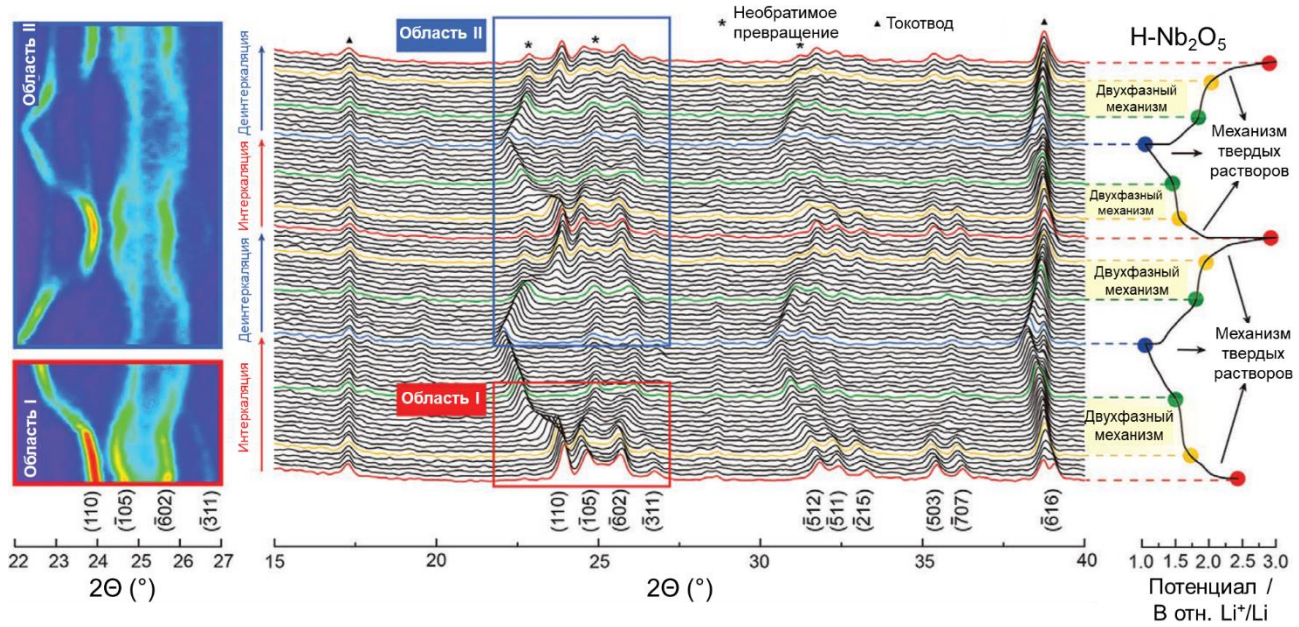


Рисунок 1.48 – *In situ* рентгенограммы в ходе циклирования H-Nb_2O_5 [145]

M-Nb_2O_5 образуется при нагреве основных солей ниобия и серной («sulfate niobic acid») или соляной кислоты («chloride niobic acid») при 900–950°C [136, 137]. Получить чистую фазу M-Nb_2O_5 сложно, так как вместе с ней образуются N и H модификации [136, 137]. Образование N-Nb_2O_5 катализируется ионами фтора [136]. M-Nb_2O_5 (*I*4/*mmm*) [148] и N-Nb_2O_5 (*C*2/*m*) [149] относятся к фазам Уодсли-Рота, их структуры построены из (4 × 4) блоков и различаются порядком расположения блоков (Рисунок 1.49) [148]. Электрохимические свойства известны для M-Nb_2O_5, и они схожи со свойствами H-Nb_2O_5 [134, 141, 150]. На кривых циклирования так же, как и у H-Nb_2O_5, есть характерное плато при 1,64 В отн. Li^+/Li (Рисунок 1.50а,в) [150]. Небольшие различия в положениях пиков ниже 1,55 В отн. Li^+/Li на кривых циклической вольтамперометрии (Рисунок 1.50б,г) объясняются небольшим различием в локальном окружении атомов ниобия в кристаллической структуре [141, 151].

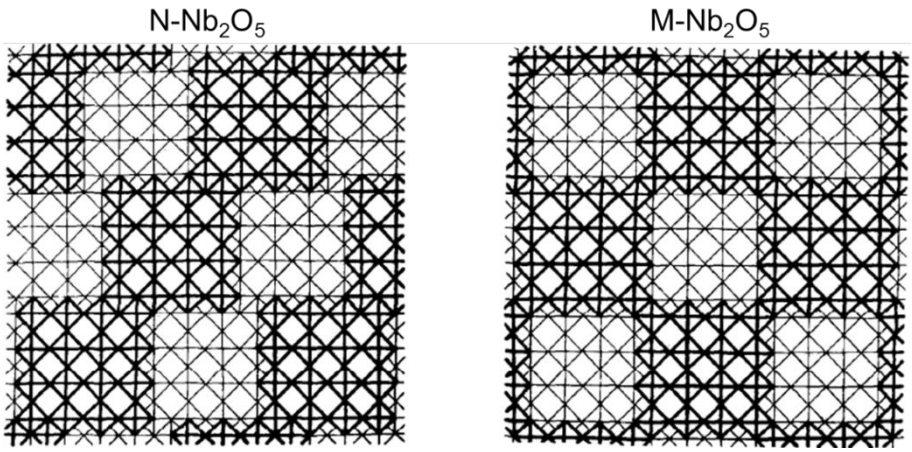


Рисунок 1.49 – Сравнение структур N-Nb_2O_5 и M-Nb_2O_5 [148]

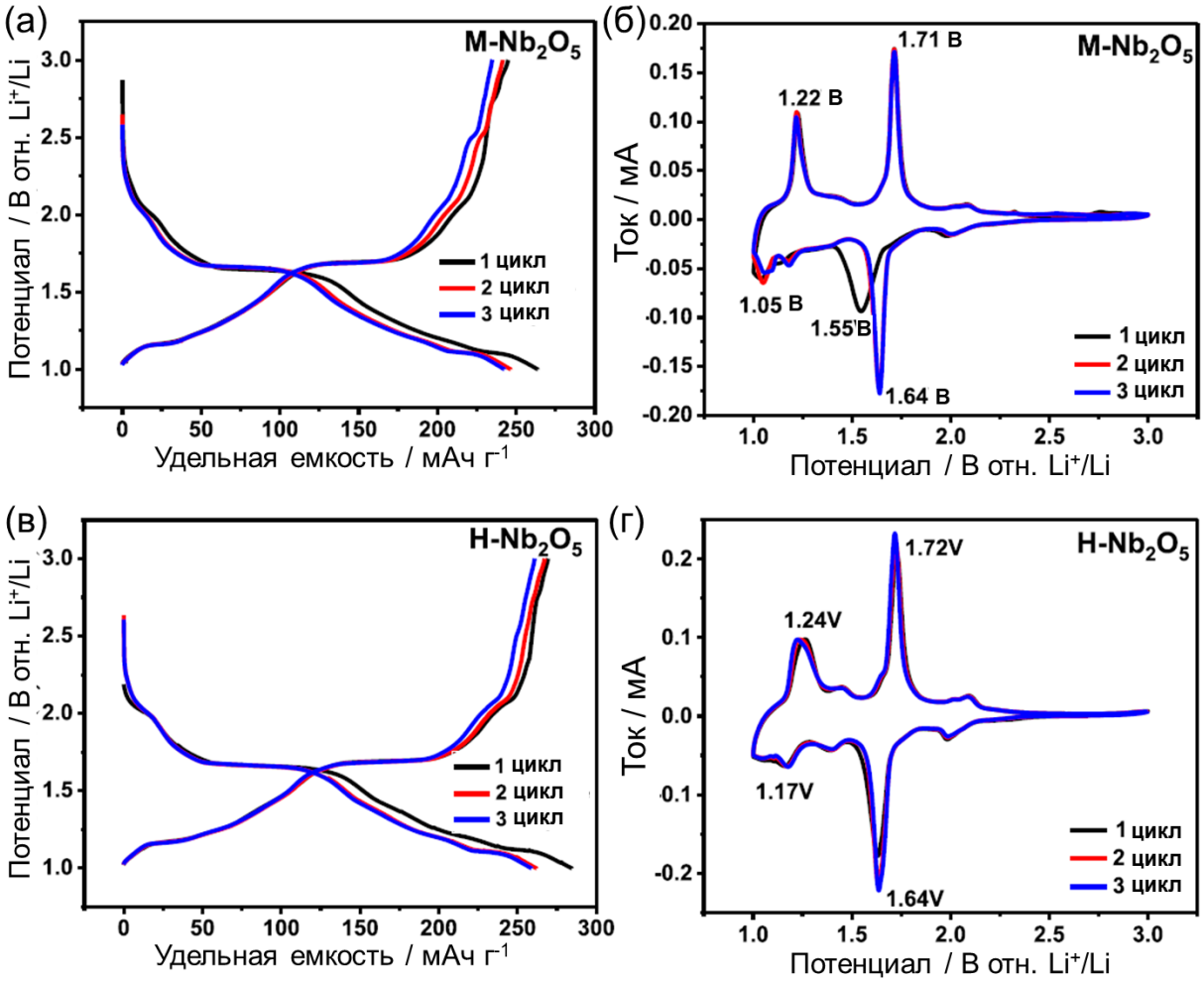


Рисунок 1.50 – Кривые циклирования (а, в) и циклической вольтамперометрии (б, г) для M-Nb_2O_5 (а, б) и H-Nb_2O_5 (в, г) [150]

B-Nb_2O_5 может быть получен путем окисления металлического ниобия, NbO_2 или низкотемпературных T и TT модификаций при 700–800°C [136, 137, 142]. Соединение кристаллизуется в пространственной группе *C*2/*c* [152, 153]. Кристаллическая структура B-Nb_2O_5 является производной от структуры рутила TiO_2 (Рисунок 1.51) [153, 154]. C.P. Grey с соавторами

[142] экспериментально и теоретически установили, что ионы лития не способны интеркалировать в структуру B-Nb_2O_5.

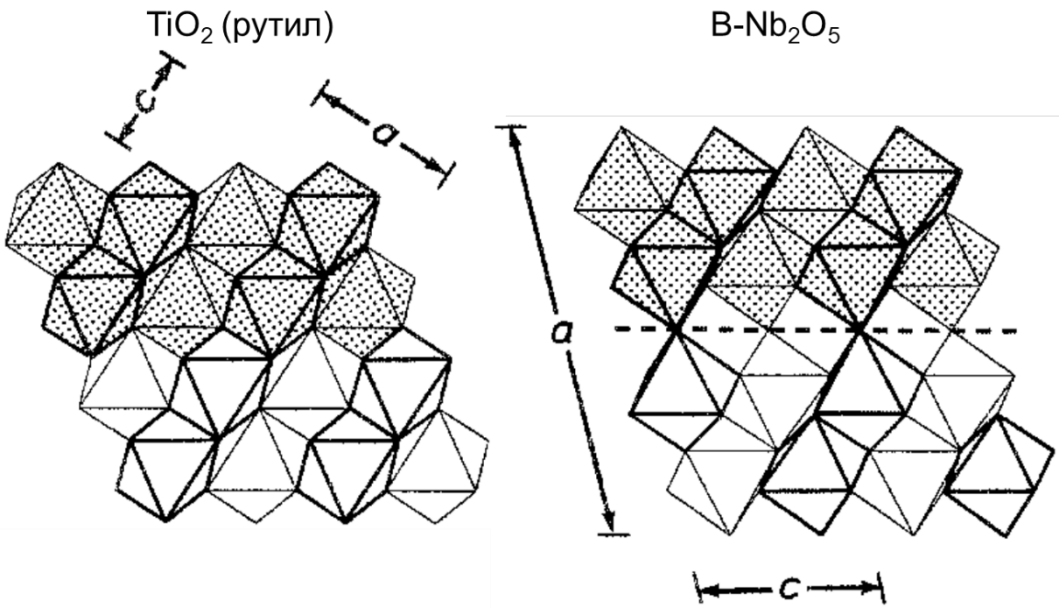


Рисунок 1.51 – Сравнение структур рутила и B-Nb_2O_5 [153]

T-Nb_2O_5 вызывает наибольший интерес у исследователей среди остальных полиморфов Nb_2O_5 [133, 140], начиная с 2013 года, когда была продемонстрирована способность T-Nb_2O_5 работать при высоких скоростях циклирования (10–60C) [155]. T-Nb_2O_5 можно получить путем окисления металлического ниобия при температурах 550–650°C [136, 137, 142]. T-Nb_2O_5 кристаллизуется в пространственной группе *Pbam* [156]. Структура T-Nb_2O_5 схожа со структурой вольфрамовых бронз, где присутствуют пентагональные бипирамиды NbO_7 в дополнение к октаэдрам NbO_6 (Рисунок 1.52) [137, 142]. Вдоль плоскости *ab* координационные полиэдры соединяются ребрами и вершинами, формируя трехчленные кольца (Рисунок 1.52). Вдоль оси *c* полиэдры соединяются только вершинами, формируя слои [142, 154]. Элементарная ячейка структуры T-Nb_2O_5 содержит 8,4 формульных единицы, что соответствует формуле $Nb_{16,8}O_{42}$. 16 атомов ниобия из этой формулы распределены в позициях Вайкоффа 8*i* с заселенностью 0,5, остальные 0,8 атомов ниобия находятся в трех 4*g* позициях с заселенностями 0,08; 0,08 и 0,04 [137, 154, 156].

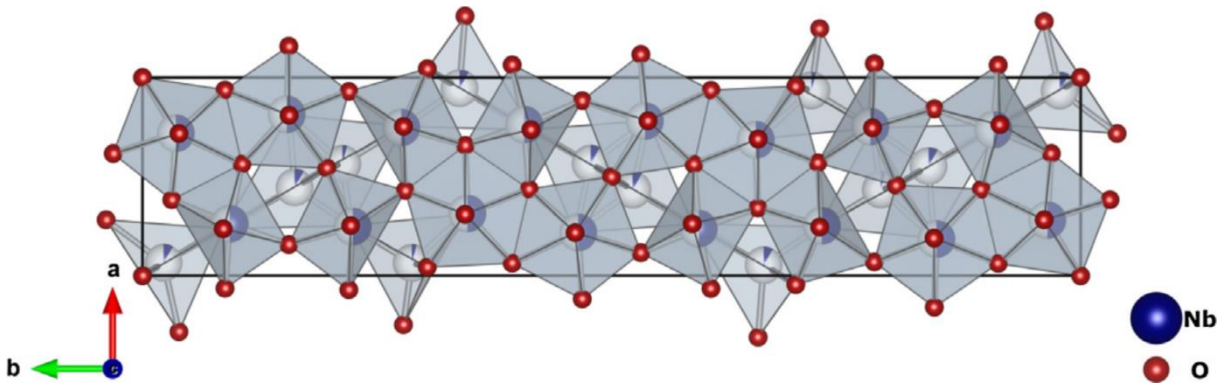


Рисунок 1.52 – Модель структуры T-Nb_2O_5 [137]

Для T-Nb_2O_5 характерна гладкая, почти линейная кривая циклирования (Рисунок 1.47а) [142]. При интеркаляции лития в T-Nb_2O_5 не происходит разделение на две фазы, и рентгенограммы меняются непрерывно в ходе всего процесса циклирования (Рисунок 1.53) [157, 158]. При циклировании T-Nb_2O_5 реализуется только окислительно-восстановительная пара Nb^{5+}/Nb^{4+} [158, 159], поэтому удельная емкость не может превысить 201 мАч $г^{-1}$, из-за чего T-Nb_2O_5 уступает H-Nb_2O_5 по удельной емкости при низких скоростях циклирования (Рисунок 1.47а,б) [142]. При более высоких скоростях циклирования T-Nb_2O_5 начинает превосходить H-Nb_2O_5 (Рисунок 1.54) [142].

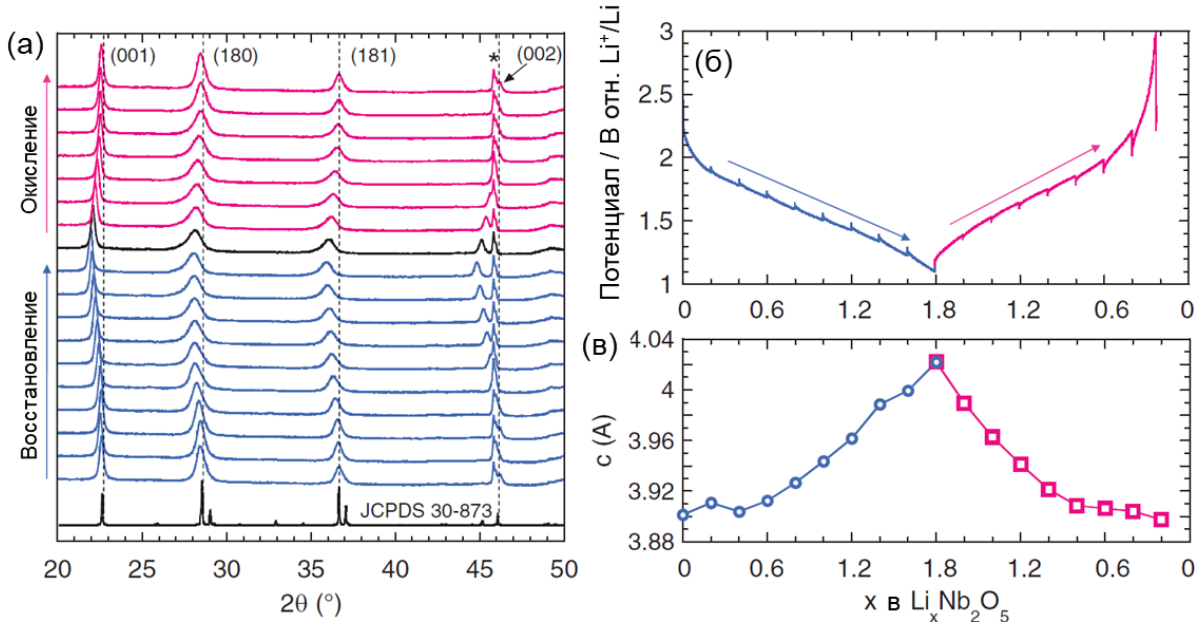


Рисунок 1.53 – *In situ* рентгенограммы (а), кривая циклирования с точками релаксации для съемок рентгенограмм (б), изменение параметра *c* в ходе циклирования T-Nb_2O_5 (в) [157]

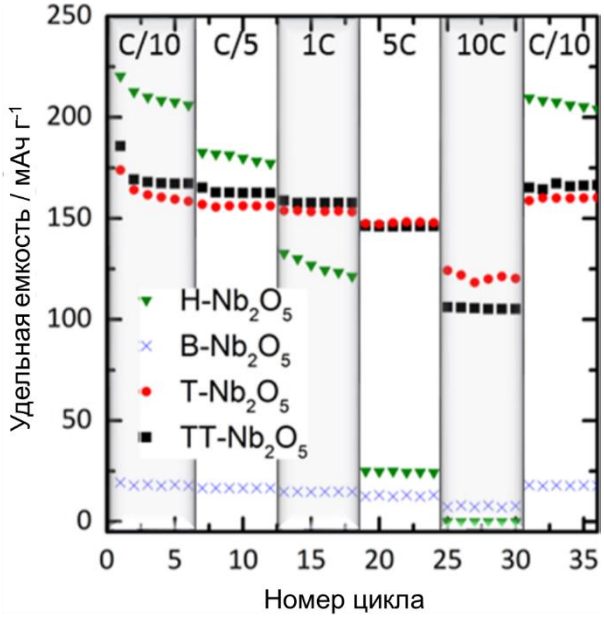


Рисунок 1.54 – Скоростные испытания полиморфов Nb_2O_5 [142]

Расчеты M. Liu с соавторами [160] показали, что диффузия ионов лития в структуре T-Nb_2O_5 является двухмерной вдоль плоскости *ac* (Рисунок 1.55), что качественно отличается от одномерной диффузии у фаз Уодсли-Рота.

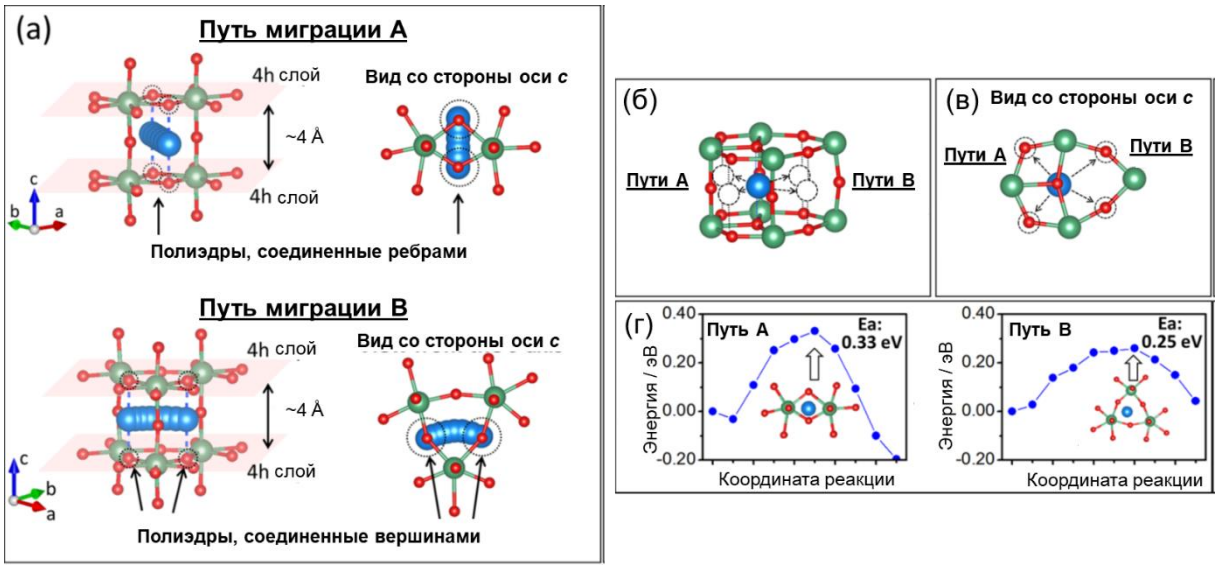


Рисунок 1.55 – Два типа путей миграции ионов лития в структуре T-Nb_2O_5 (а), пути миграции для конкретной позиции иона лития (б, в), барьеры миграции иона лития (г) [160]

TT-Nb_2O_5 можно получить при нагревании основных солей ниобия и серной («sulfate niobic acid») или соляной кислоты («chloride niobic acid») при 500°C или путем окисления металлического ниобия при 300–400°C [136, 137, 142]. Структура TT-Nb_2O_5 полностью не изучена, а для индицирования используют либо псевдогексагональную (*P*6/*mmm*) или

моноклинную сингонию [137, 151, 154, 161–163]. Фазу TT-Nb_2O_5 считают менее кристалличной формой T-Nb_2O_5, которая стабилизируется примесями OH^-, Cl^-, F^- или кислородными вакансиями [137, 154, 164]. E.I. Ko с соавторами [164] предполагают, что элементарная ячейка TT-Nb_2O_5 соответствует стехиометрии $Nb_{16}O_{42}$, получившейся в результате удаления 0,8 атомов ниобия из 4*g* позиций в структуре T-Nb_2O_5. Фазы T-Nb_2O_5 и TT-Nb_2O_5 имеют похожие порошковые рентгенограммы, различие между которыми заключается в форме дифракционных максимумов при углах 2Θ = 20–26° [142, 165]. Для T-Nb_2O_5 характерны дублеты максимумов в то время, как у TT-Nb_2O_5 эти максимумы уширены (Рисунок 1.56а) [165]. E.I. Ko с соавторами [164] соотнесли между собой элементарные ячейки T-Nb_2O_5 и TT-Nb_2O_5 (Рисунок 1.56б) и объяснили уширение пиков при 2Θ = 20–26° разупорядочением позиций атомов ниобия (Рисунок 1.56е) [165].

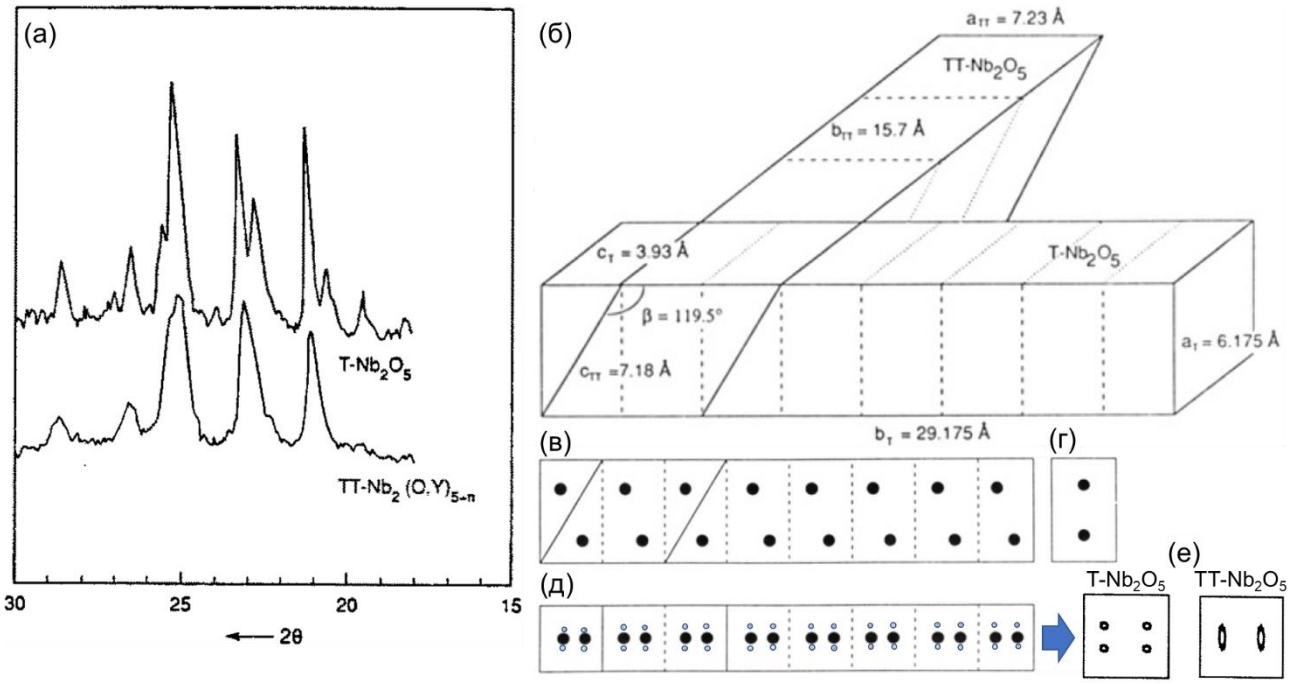


Рисунок 1.56 – Различие в рентгенограммах T-Nb_2O_5 и TT-Nb_2O_5 [165]; взаимосвязь элементарных ячеек структур T-Nb_2O_5 и TT-Nb_2O_5 (б); проекции структуры T-Nb_2O_5 в плоскости *ab* (в), *ac* (г) и *bc* (д), где большими точками обозначены усредненные позиции атомов ниобия, а маленькими точками – 8*i* позиции, в которых реально размещаются атомы ниобия в структуре T-Nb_2O_5 [164]; иллюстрация, объясняющая различие между структурами T-Nb_2O_5 и TT-Nb_2O_5 (е): в случае T-Nb_2O_5 атомы ниобия занимают только одну из двух 8*i* позиций, в то время как в TT-Nb_2O_5 ниобий может размещаться между этими позициями [165]

Несмотря на недостоверно решенную структуру TT-Nb_2O_5, эту модификацию активно исследуют в качестве анодного материала для ЛИА [131–134, 141, 146]. Электрохимические свойства TT-Nb_2O_5 в целом идентичны T-Nb_2O_5 (Рисунок 1.47а) [142]. Нельзя однозначно

сказать, который из этих двух полиморфов имеет лучшие характеристики, так как в разных работах сообщают противоречивые сведения [142, 150].

T-Nb_2O_5 и TT-Nb_2O_5 демонстрируют более высокую стабильность циклирования, по сравнению с H-Nb_2O_5 (Рисунок 1.47б) [142], при этом их удельная емкость ниже, поскольку у них работает только одна окислительно-восстановительная пара Nb^{5+}/Nb^{4+} [158, 159]. Стабильность циклирования T-Nb_2O_5 и TT-Nb_2O_5 связана с меньшим изменением объема элементарной ячейки, которое пропорционально количеству лития, интеркалируемого в структуру [132, 141]. В связи с невозможностью реализовать при интеркаляции лития окислительно-восстановительную пару Nb^{4+}/Nb^{3+}, теоретическая удельная емкость T-Nb_2O_5 и TT-Nb_2O_5 составляет 201 мАч $г^{-1}$, что сравнимо с $Li_4Ti_5O_{12}$ (175 мАч $г^{-1}$).

Подразумевается, что фазы Уодсли-Рота, в том числе H-Nb_2O_5 и $TiNb_2O_7$, должны значительно превосходить $Li_4Ti_5O_{12}$ по удельной емкости за счет реализации многоэлектронного процесса Nb^{5+}/Nb^{3+}. H-Nb_2O_5 демонстрирует практическую удельную емкость 242–270 мАч $г^{-1}$ [150, 151], сравнимую с $TiNb_2O_7$ (261–284 мАч $г^{-1}$) [30, 166], при этом у $TiNb_2O_7$ меньше содержание относительно дорогого ниобия, что делает $TiNb_2O_7$ более перспективным анодным материалом для ЛИА [8, 13, 21].

1.3.5. Прочие ниобийсодержащие соединения

В литературе, помимо Nb_2O_5, систем TiO_2–Nb_2O_5 и Nb_2O_5–WO_3, известны и другие соединения ниобия [10, 12, 139, 146, 167]. Существует ряд работ по исследованию электрохимических свойств ниобатов щелочных металлов таких, как $LiNbO_3$ [168], $NaNbO_3$ [169], $K_2Nb_8O_{21}$ [170], $K_4Nb_6O_{17}$ [171], KNb_5O_{13} и $K_6Nb_{10.8}O_{30}$ [172], которые при потенциалах 2,0–1,0 В отн. Li^+/Li не показывают высоких удельных емкостей. Во многих работах [168–171] эти соединения разряжают до потенциалов ниже 1 В отн. Li^+/Li, при этом закономерно сталкиваясь с проблемой низкой кулоновской эффективности из-за разложения электролита при низких потенциалах. С аналогичной проблемой сталкивались при исследовании $AlNbO_4$ [173–175], $ATiNbO_5$ (A = H, Li, K) [176–178] и HTi_2NbO_5 [179].

Известны соединения состава MNb_2O_6 (M = Mg, Ca, Cu, Zn, Mn, Fe, Co, Cd), которые носят название колумбиты [10, 146]. В $MgNb_2O_6$ и $CaNb_2O_6$ интеркалирует незначительное количество лития (0,26–0,27 Li на формульную единицу в диапазоне потенциалов 1,0–3,0 В отн. Li^+/Li) [180]. $CuNb_2O_6$ при интеркаляции лития претерпевает конверсию на металлическую медь, NbO, NbO_2 и $LiNb_3O_8$ [181, 182]. $ZnNb_2O_6$ и $MnNb_2O_6$ при интеркаляции лития аморфизуются и дальше участвуют в электрохимических реакциях в аморфном состоянии [181]. $FeNb_3O_8$, $CoNb_3O_8$ и $CdNb_3O_8$ демонстрируют обратимую интеркаляцию лития, и исследователи проводят их циклирование в широком интервале потенциалов (0,01–3,0 В отн. Li^+/Li), стремясь получить

высокие значения удельной емкости (350–470 мАч $г^{-1}$) [183–185]. Для таких анодов требуется оптимизация электролита, так как со стандартным электролитом (1 М раствор $LiPF_6$ в смеси органических карбонатов, например, этиленкарбонат, диметилкарбонат и диэтилкарбонат) происходят побочные реакции с анодом при потенциалах ниже 1 В отн. Li^+/Li [4], что сказывается на низкой кулоновской эффективности на первом цикле (около 58% для MNb_2O_6 (M = Mg, Ca, Zn, Mn, Co, Cd) [185] (Рисунок 1.57)).

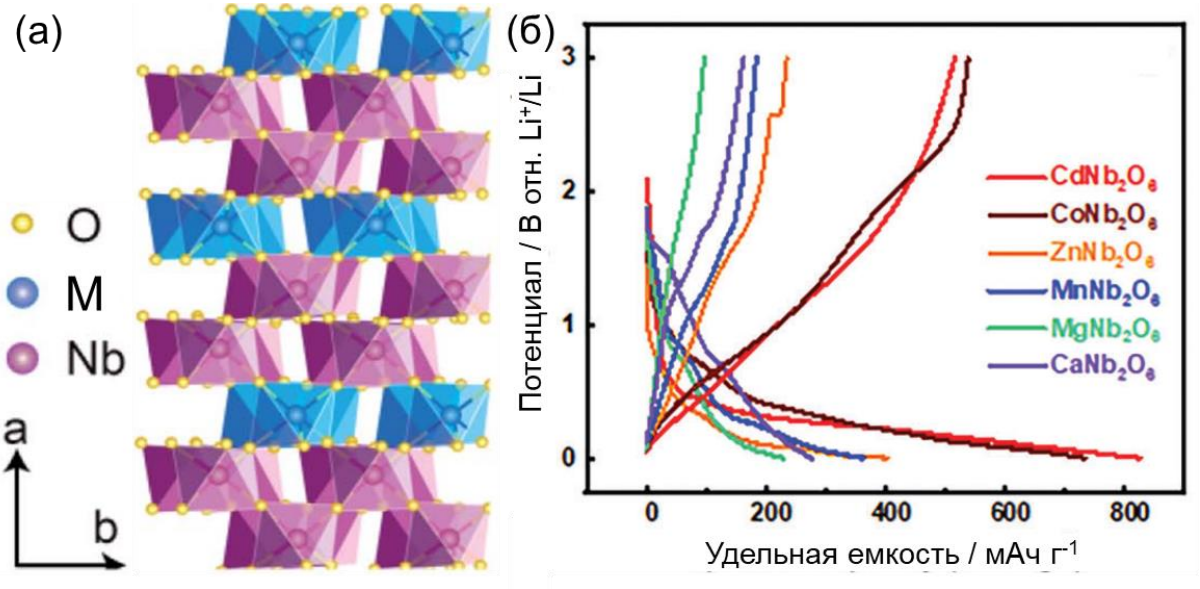


Рисунок 1.57 – Структурный тип колумбита (а) [183], кривые циклирования для MNb_2O_6 (M = Mg, Ca, Zn, Mn, Co, Cd) [185]

Существуют изоструктурные аналоги $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ и $TiNb_{24}O_{62}$, где атомы титана полностью замещены другими элементами: $M_xNb_{12-x}O_{29}$, где M = Mg [186], Al [187], Cr [188], Fe [63, 189], Co [190], Ni [191], Cu [192], Zn [193], Ga [194], Nb [195]; и $M_xNb_{25-x}O_{62}$, где M = Al [196], Cr [70], Fe [197], Ga [198], Y [199], Zr [200], In [201], Hf [202]. Электрохимические свойства всех этих соединений практически идентичны $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ и $TiNb_{24}O_{62}$.

1.4. Методы синтеза оксидных электродных материалов

Методы получения оксидных электродных материалов условно можно разделить на две основные группы: твердофазный метод и растворные методы. Твердофазный метод синтеза отличается простотой, дешевизной и легкой масштабируемостью [10–13]. Данный метод подразумевает отжиг однородной смеси твердых реагентов (как правило, коммерческих оксидов [10, 203], но допускается использование гидроксидов, карбонатов и нитратов [203]). В частности, для синтеза смешанных оксидов титана и ниобия ($TiNb_2O_7$, $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ и $TiNb_{24}O_{62}$) проводят отжиг смеси TiO_2 и Nb_2O_5 при высоких температурах (1000–1400ºC) длительностью 12–36 часа (Рисунок 1.58а) [7, 30, 41, 74, 204]. $TiNb_2O_7$ и $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ можно получать при температуре 1000ºC [205, 206], в то время как $TiNb_{24}O_{62}$ формируется при температурах выше 1350ºC [206, 207]. Для твердофазного метода характерны недостатки, такие, как использование высоких температур, длительность синтеза и получение агломерированных образцов с широким распределением частиц в пределах 0,1–10 мкм [10–13]. Существуют несколько работ, направленных на уменьшение длительности твердофазного синтеза смешанных оксидов титана и ниобия. S.W. Baek с соавторами [208] предложили микроволновый синтез $TiNb_2O_7$, который требует 7 минут нагрева в микроволновой печи мощностью 1250 Вт. Несмотря на то, что этот синтез отличается быстротой, простотой и дешевизной, масштабируемость этого синтеза сомнительна. Использование предварительной механической активации значительно облегчает процесс твердофазного синтеза, уменьшает время и температуру последующего отжига. T. Adhami с соавторами [209] путем предварительной механической обработки в течение 5 ч при 600 об/мин добились сокращения времени отжига до 2 ч при 900°C. Им удалось получить однофазный $Ti_2Nb_{10}O_{29}$, но не $TiNb_2O_7$. V.S.G. Oliveira соавторами [210] добились сокращения длительности отжига для синтеза $TiNb_2O_7$ вплоть до 2 мин при 1300°C, однако предлагаемая ими методика синтеза включает другие длительные процедуры такие, как механическая обработка в течение 24 ч и сушка 24 ч. В настоящее время, на момент написания данной работы еще не известны оптимальные условия механически стимулированного твердофазного синтеза.

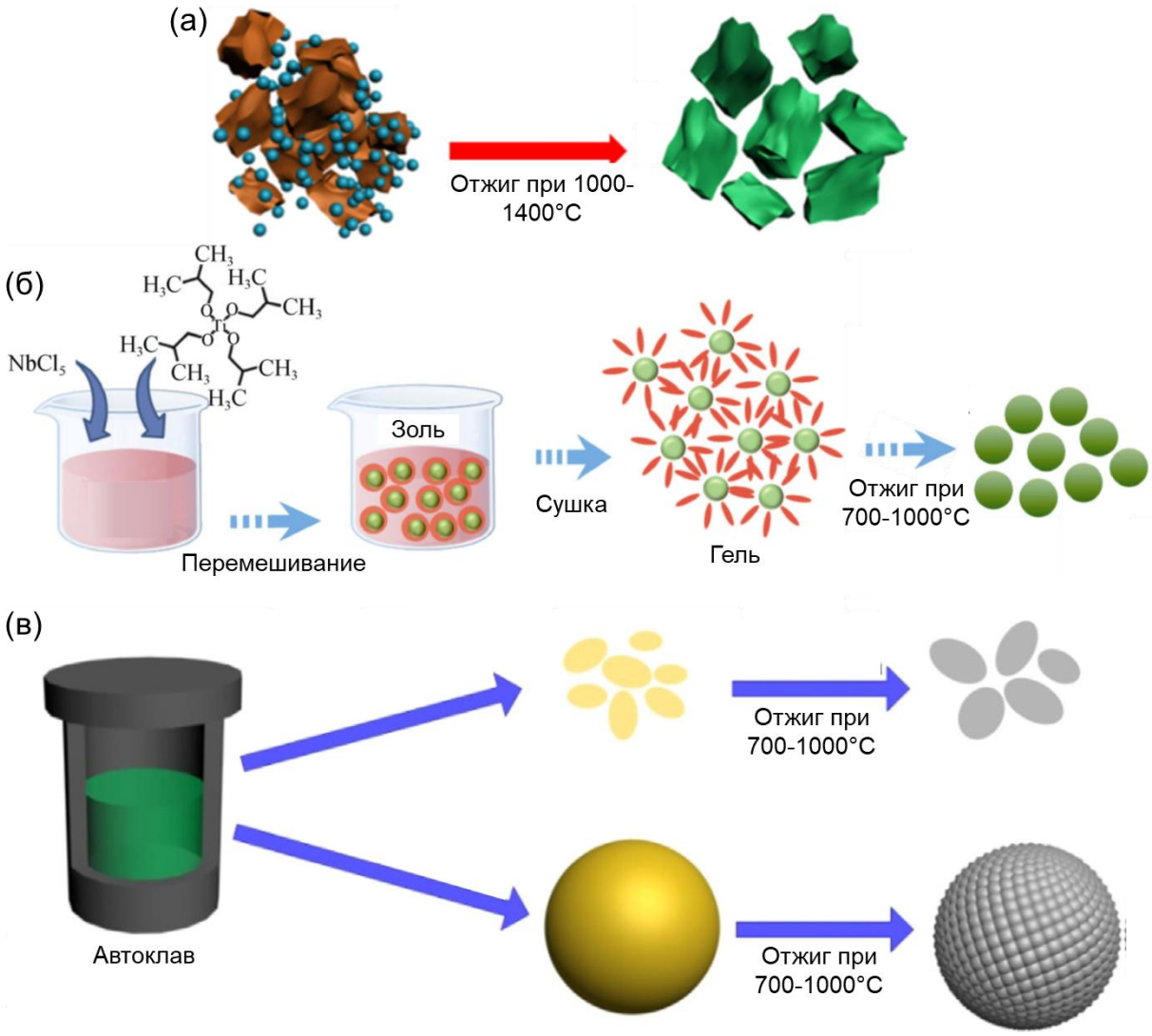


Рисунок 1.58 – Схемы твердофазного синтеза (а) [204], золь-гель метода (б) [213] и гидротермального метода (в) [214]

Чтобы сократить длину диффузионных путей и облегчить релаксацию искажений кристаллической структуры при интеркаляции лития, большинство работ направлено на получение растворными методами ниобийсодержащих анодных материалов в наноразмерном состоянии (Рисунок 1.58б,в) [9, 12, 13, 211–214]. Растворные методы синтеза отличаются разнообразием, что позволяет регулировать морфологию и размер частиц, варьируя условия синтеза [12, 13, 211, 212]. Среди них наиболее часто используются методы золь-гель, гидротермальный метод и электропрядение.

Метод золь-гель позволяет получать наночастицы высокой чистоты с однородным распределением по размерам при меньших температурах отжига [11]. В этом методе соли (как правило, дорогостоящие органические соли переходных металлов) смешивают в растворе органической кислоты (Рисунок 1.58б) [11, 213]. В однородном растворе органических солей происходят процессы гидролиза и конденсации с образованием мостиковых связей M-O-M (M –

переходный металл), таким образом, формируя дисперсные частицы (золь) [10, 13, 215]. Дисперсные частицы медленно агрегируют, формируя трехмерную сетчатую структуру (гель) [13, 212]. Полученный гель подвергают сушке, а затем отжигают [10, 11, 13, 212]. Поскольку в золе достигается смешение металлов на молекулярном уровне, отжиг прекурсора можно проводить при меньших температурах (от 700°C), по сравнению с твердофазным методом [10, 53]. К достоинствам золь-гель метода относят использование низких температур отжига, получение продукта высокой чистоты с однородным распределением частиц по размеру [11], отсутствие необходимости использования дорогого оборудования [212] и возможность получения различных пористых морфологий путем добавления в раствор темплатов (например, мезопористый оксид кремния [216], оксид алюминия [217], полистирол [218] и сульфированные полимерные нанотрубки [219]), которые впоследствии удаляются, оставляя после себя поры, и прочих добавок (такие, как блок-сополимер F127 [53], этиленоксид-*b*-поли(стирол) с тетраэтилортосиликатом [215] и 1-бутил-3-метилимидазолий бромид [220]), которые могут образовывать мицеллы. Для золь-гель метода характерны недостатки, такие, как использование дорогостоящих органических солей и необходимость утилизации жидких отходов.

В гидротермальном (сольвотермальном) методе синтеза раствор солей переходных металлов переносят в автоклав и выдерживают при температурах 160–200°C, после чего полученный осадок отжигают при температурах чуть ниже, чем в твердофазном методе (700–1000°C) (Рисунок 1.58в) [214]. Продукт получается с высокой чистотой в виде наночастиц [56, 221] или пористых микросфер [74, 222, 223] с однородным распределением частиц по размеру. Морфология частиц зависит от множества факторов, таких, как температура, время синтеза, выбор растворителя [214] и реагентов [56, 222], pH раствора [56], наличие и концентрация добавок [73, 74, 224–227]. С одной стороны, чувствительность гидротермального (сольвотермального) метода к условиям синтеза позволяет регулировать морфологию. С другой стороны, это создает трудности при масштабировании. К другим недостаткам этого метода можно отнести длительность [74, 221, 223, 224] и затратность синтеза, так как в качестве реагентов используют дорогостоящие соли (как правило, органические), а также различные растворители и поверхностно-активные вещества. При этом возникает необходимость утилизации жидких отходов.

Метод электропрядения используют для получения ниобийсодержащих анодных материалов в виде одномерных наноструктур (нановолокна [60, 70, 166, 204, 228–231], пористые нанотрубки [232]). Схема получения нановолокон приведена на Рисунке 1.59 [231, 233]. Через капилляр (шприц) с фиксированным расходом подается полимерный раствор реагентов в область электрического поля, создаваемого высоковольтным источником в промежутке между электродом и осадительным электродом. Контактирующая с металлическим капилляром

жидкость заряжается, инжектированные в жидкость заряды разгоняются электрическим полем и вовлекают в движение окружающую жидкость. В результате жидкость равномерно ускоряется и вытягивается в тонкую струю. В межэлектродном промежутке происходит частичное испарение растворителя, и струя фиксирует свою форму в виде волокна [233]. Полученный волокнистый прекурсор подвергают отжигу для того, чтобы удалить полимер и сформировать из прекурсора целевой продукт [10, 231]. К недостаткам метода электропрядения относят дороговизну оборудования, низкую производительность и сложность в контролировании условий синтеза [11].



Рисунок 1.59 – Схема синтеза электропрядением [231]

Помимо описанных широко используемых методов, известны другие методы синтеза [10, 13, 212]. Известен метод соосаждения, в котором прекурсор осаждают в виде гидроксидов при добавлении раствора аммиака в раствор солей металлов [234–236]. Метод является чуть более простым, чем золь-гель, и для синтеза можно использовать коммерчески доступные неорганические соли, например, хлориды [236]. Известен альтернативный метод соосаждения для получения $TiNb_2O_7$ [237], в котором оксиды титана и ниобия растворяют в расплаве KOH, затем расплав промывают водой, после чего соосаждение проводят путем добавления азотной кислоты. Как и в случае золь-гель метода, недостатком метода соосаждения является необходимость утилизации жидких отходов.

Известен микроволновой синтез $TiNb_2O_7$ [238], в котором предварительно готовят эмульсию водного раствора солей металлов в циклогексане с добавлением 1-гексанола и полиоксиэтилен-(10)-октилфенилового эфира в качестве поверхностно-активных веществ. Эмульсию помещают в тефлоновый сосуд и подвергают нагреву под микроволновым излучением. Получившийся осадок сушат и отжигают на воздухе. Полученные, таким образом, наночастицы $TiNb_2O_7$ размером 50–100 мкм, демонстрируют очевидно лучшие мощностные характеристики, по сравнению с $TiNb_2O_7$, полученным традиционным твердофазным методом.

Однако сравнение данного метода с другими методами получения наноразмерного $TiNb_2O_7$ не проводилось.

Известен метод глицин-нитратного горения [17, 104, 239], в котором водный раствор солей металлов, азотной кислоты и глицина нагревают до 700–800°C. Нагрев сопровождается вскипанием, воспламенением и горением раствора. Образовавшийся после горения прекурсор выдерживают 3–5 ч при 700–800°C, а затем температуру повышают до 1100–1200°C и выдерживают в течение 2–3 ч для увеличения кристалличности продукта [17, 104, 239]. Полученный методом глицин-нитратного горения $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ проявил лучшие мощностные характеристики, по сравнению с образцом, полученным традиционным твердофазным методом за счет уменьшения размера частиц с 15,5 мкм до 0,57 мкм [239]. Несмотря на продемонстрированное преимущество метода глицин-нитратного горения, ни в одной из работ [17, 104, 239] не была обоснована целесообразность проведения стадии отжига при высоких температурах (1100–1200°C), которая не требуется в растворных методах синтеза. При этом не проводилось сравнение метода глицин-нитратного горения с другими растворными методами синтеза, например, гидротермальный, в котором можно использовать те же водорастворимые соли, что и в глицин-нитратном методе.

Известны работы [240, 241], в которых прекурсор для золь-гель синтеза $TiNb_2O_7$ подвергли распылительной сушке. Для распылительной сушки характерны недостатки, такие, как большие габариты и сложность оборудования, которые обусловливают повышенные энергетические и материальные затраты при эксплуатации [242].

S.B. Krupanidhi с соавторами [243–245] разработали метод получения тонких пленок $TiNb_2O_7$ методом импульсного лазерного напыления. В этом методе пленки получаются путем конденсации на поверхности подложки продуктов взаимодействия в вакууме импульсного лазерного излучения с материалом мишени (при абляции, процессе удаления вещества с поверхности твердого тела под действием излучения) [246]. В качестве мишени S.B. Krupanidhi с соавторами [243–245] использовали $TiNb_2O_7$, полученный твердофазным методом, а в качестве подложки использовали $Pt(200)/TiO_2/SiO_2/Si(100)$. Данный метод требует дорогостоящего оборудования и достаточно сложен. Более того, этот метод нельзя внедрить в производство, ввиду очень небольшой толщины получаемого электрода (300–400 нм) [244], в то время, как для коммерческих аккумуляторов требуются получать толщины порядка 30–60 мкм [247].

1.5. Недостатки и способы улучшения фаз Уодсли-Рота

Основными недостатками фаз Уодсли-Рота являются низкая электронная проводимость и низкий коэффициент диффузии лития [9]. Кроме того, отмечают деградацию емкости в ходе циклирования [15, 205, 209, 248–257], связанную с изменением удельного объема (5,4–10,7%) [53, 56, 60, 63, 84, 88, 256–258], соизмеримого с изменениями удельного объема графита (10,5%) [56]. Изменения объема приводят к механическим напряжениям, растрескиванию электрода [254, 258, 259] и аморфизации в ходе длительного циклирования [260]. Тем не менее, сама по себе кристаллическая структура фаз Уодсли-Рота является стабильной при интеркаляции лития, как это было показано R. Inada с соавторами [261], которые наблюдали превосходную стабильность циклирования отдельной частицы $TiNb_2O_7$, припаянной к вольфрамовой игле. В случае электрода, где упакованные частицы ограничивают друг другу изменение объема, возникают механические напряжения и растрескивание частиц.

Чтобы улучшить стабильность циклирования, в большинстве работ предлагали получение материалов с пористой морфологией, используя растворные методы синтеза, такие как гидротермальный метод, золь-гель с темплатами и электроспиннинг [9, 11–14, 211, 212]. Более того, эти методы синтеза позволяют получать наноразмерные материалы, что позволяет сократить длину диффузионных путей и, таким образом, облегчить диффузию лития [9, 11–14, 211, 212]. Однако, следует отметить, что растворные методы синтеза используют дорогостоящие органические соли, что затрудняет их внедрение в производство. При этом возникает необходимость утилизации жидких отходов.

Увеличить электронную проводимость фаз Уодсли-Рота можно путем создания композитов с углеродными материалами (Рисунок 1.60) [9, 13, 14, 209, 212, 262]. Известно множество работ, в которых на частицы исходного материала наносили углеродное покрытие путем пиролиза органических соединений, таких как сахароза [7, 263], глюкоза [264–267], фурфурол [268, 269]. В работе [55] на $TiNb_{24}O_{62}$ нанесли углеродное покрытие, допированное атомами азота, используя в качестве прекурсора этилендиаминтетрауксусную кислоту, отчего такой композит продемонстрировал лучшие характеристики, чем $TiNb_{24}O_{62}$ с углеродным покрытием без атомов азота. Азотсодержащее углеродное покрытие получали путем пиролиза и других органических соединений, такие как дициандиамид [251], 1-этил-3-метилимидазолий дицианамид [270, 271]. Известны работы, в которых вместо пиролиза органических соединений применяли полимеризацию, получая, таким образом, композиты с органическими полимерными проводниками (полидофамин [272], полипиррол [273] и полиимид [274]). Существует огромное разнообразие работ [275], посвященных синтезу композитов смешанных оксидов титана и ниобия с такими углеродными материалами, как, например, восстановленный оксид графена

[226, 254, 276, 277], углеродные нанотрубки [278, 279] и углеродные волокна [280, 281]. Выращиванием наночастиц $TiNb_2O_7$ или $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ на углеродной ткани [282, 283] и углеродной пене [284] можно добиться не только улучшения проводящих свойств электрода, но и его механической гибкости, что может быть использовано для создания аккумуляторов для гибкой электроники.

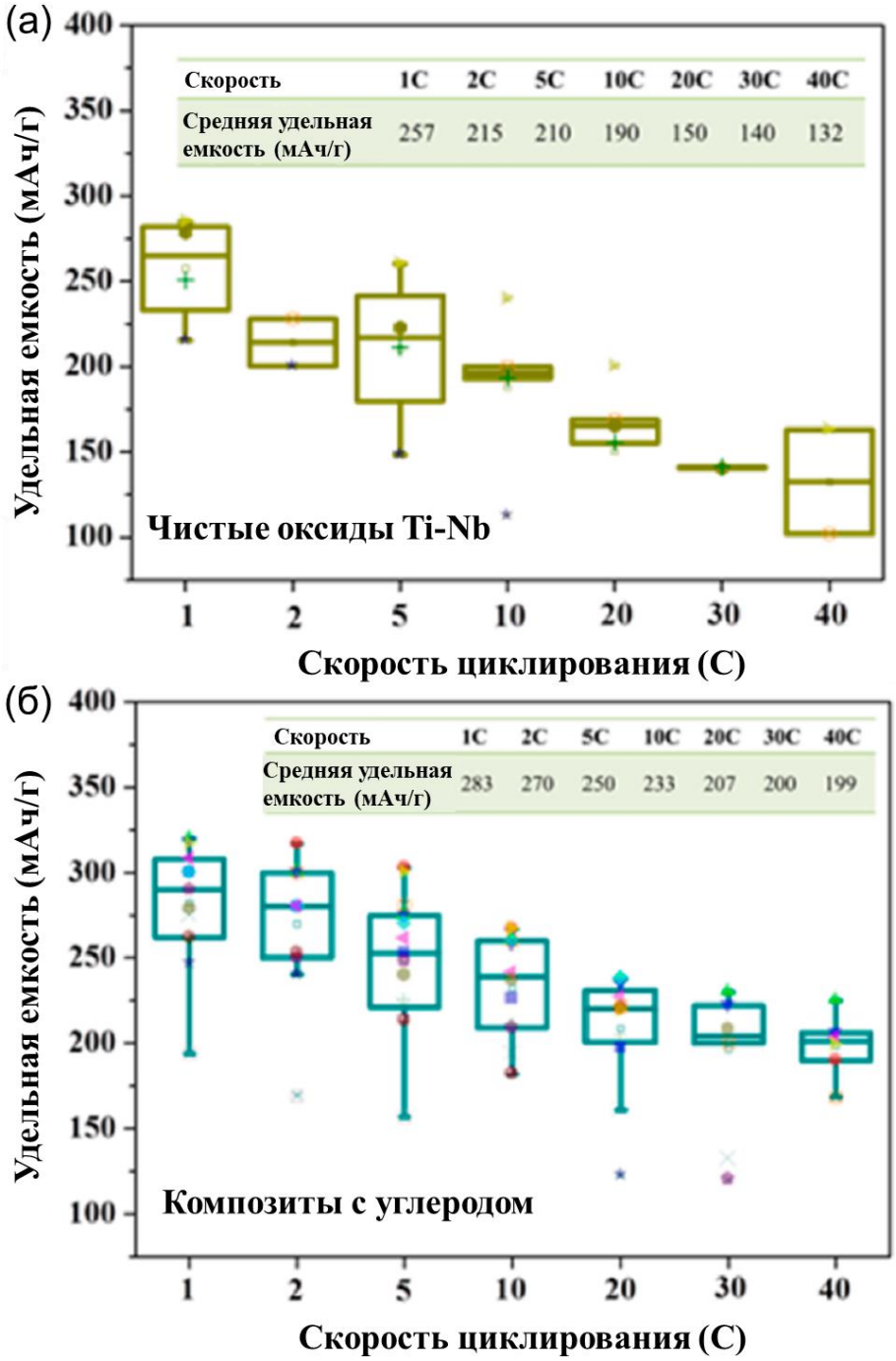


Рисунок 1.60 – Сравнение электрохимических свойств чистых оксидов титана и ниобия (а) и композитов этих соединений с углеродом, полученных в разных работах [262]

Помимо углеродных материалов для создания композитов использовали другие материалы. В работах [252, 285, 286] частицы $TiNb_2O_7$ и $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ покрывали наночастицами серебра. Аналогичным образом наносили медное покрытие [287]. В работах [73, 229] частично азотировали $TiNb_2O_7$, нагревая образец до 500–700°C в токе аммиака для получения проводящей фазы из $Ti_{1-x}Nb_xN$. Относительно недавно исследователей стал привлекать внимание новый класс материалов, именуемых MXene, двумерные карбиды металлов (например, Ti_3AlC_2) [288]. Эти материалы обладают более высокой электронной проводимостью ($3{,}1 \times 10^3$ См $см^{-1}$), чем у графена ($2{,}0 \times 10^3$ См $см^{-1}$) [289]. Им нашли применение в создании композитов с оксидными анодными материалами, в том числе $TiNb_2O_7$ [288] и $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ [289]. Для того, чтобы увеличить удельную емкость $TiNb_2O_7$, создавались композиты с другими анодными материалами большей емкости (MoS_2 [290], WS_2 [291] и SnO_2 [292]).

В целях увеличения электронной проводимости смешанных оксидов титана и ниобия проводили частичное восстановление в бескислородных средах, достигая кислородной нестехиометрии. Восстановления добивались при отжиге в токе аргона [69, 293, 294], водорода [231, 295, 296], азота [223], ацетилена [58], в вакууме [235, 297, 298], при обработке этанолом в сверхкритических условиях [299] и при разложении полиакрилонитрила [230]. Во всех перечисленных примерах авторы утверждают, что в смешанных оксидах титана и ниобия образуются кислородные вакансии. D. Wadsley категорически отрицал существование анионных вакансий в структурах кристаллографического сдвига [300]. В 1980-ых годах S.K.E. Forghany с соавторами [301, 302] показали, что восстановление $TiNb_2O_7$ в бескислородных средах протекает с образованием двух фаз: $Ti^{IV}_{1-x}Nb^{IV}Nb^{V}_2O_7$ (изоструктурен $TiNb_2O_7$) и $Ti^{IV}_{1-y}Nb^{IV}_yO_2$ (со структурой рутила). В определенный момент $Ti^{IV}_{1-x}Nb^{IV}Nb^{V}_2O_7$ превращается в $Ti^{IV}_{2-r}Nb^{IV}_rNb^{V}_{10}O_{29}$ (изоструктурный $Ti_2Nb_{10}O_{29}$). Фаза $Ti^{IV}_{2-r}Nb^{IV}_rNb^{V}_{10}O_{29}$ восстанавливается вплоть до образования $Nb_{12}O_{29}$ с одновременным формированием фазы рутила $Ti^{IV}_{1-p}Nb^{IV}_pO_2$ [301, 302]. A.A. Voskanyan с соавторами [303] отметили, что некорректно утверждать, что в фазах Уодсли-Рота абсолютно отсутствуют кислородные вакансии. Кристаллографические сдвиги образуются из-за удаления кластеризованных кислородных вакансий, и, следовательно, на ранних стадиях восстановления они должны присутствовать. После образования кристаллографического сдвига, в структуре могут остаться некластеризованные кислородные вакансии. Авторы недавней работы [235] исследовали нестехиометрический $TiNb_2O_{7-x}$ методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и визуализировали дислокации (Рисунок 1.61).

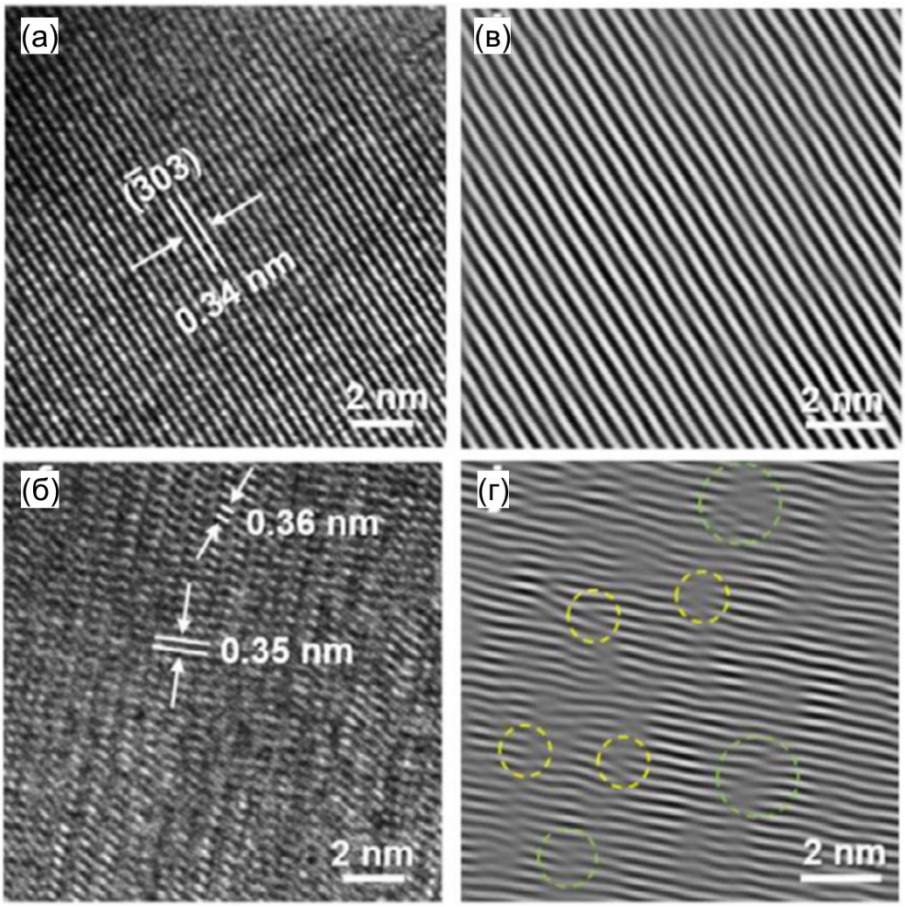


Рисунок 1.61 – ПЭМ изображения для образцов $TiNb_2O_7$, отожженных на воздухе (а) и в вакууме (б), визуализация дислокаций для образцов, отожженных на воздухе (в) и в вакууме (г) [235]

Дислокации в фазах Уодсли-Рота характеризуются наличием структурных блоков иного размера, чем у блоков исходной структуры (Рисунок 1.62) [304, 305]. Наличие в дислокациях блоков другого размера может говорить о частичной трансформации из одной блочной структуры в другую. Так, при удалении кислорода из $TiNb_2O_7$ с (3 × 3) блоками, это соединение превращается в фазу *m*-$Ti_2Nb_{10}O_{29}$ с (3 × 4) блоками [301, 302]. При этом выделяется фаза рутила TiO_2, которая электрохимически неактивна [306]. R. Inada с соавторами [297] отметили, что при небольших токах емкость образца $TiNb_2O_7$, синтезированного в вакууме, немного ниже (259,8 мАч $г^{-1}$), чем у образца $TiNb_2O_7$, синтезированного на воздухе (267,3 мАч $г^{-1}$). При увеличении тока образец, синтезированный в вакууме, начинает превосходить обычный образец за счет увеличенной на 8 порядков электронной проводимости (с 9,5 × 10^{-12} до 1,1 × 10^{-3} См $см^{-1}$) [297].

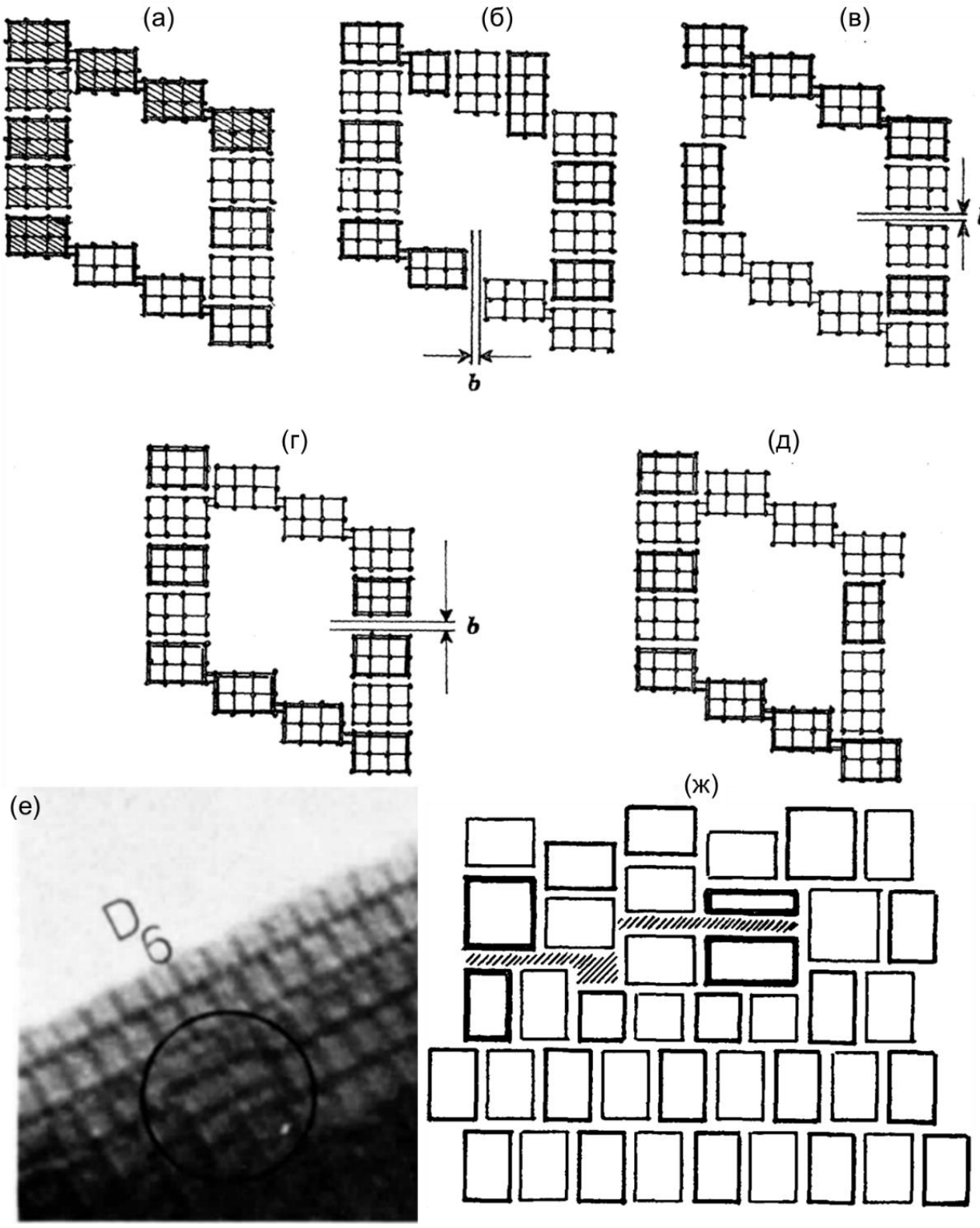


Рисунок 1.62 – Идеальная структура $M_{12}O_{29}$ (*m*-$Ti_2Nb_{10}O_{29}$), построенная из (3 × 4) блоков (а), примеры контуров Бюргерса (б-г), пример дефекта упаковки (д) [304], дислокация, обнаруженная в $GeNb_{11}O_{29}$ (е) и ее упрощенная модель (ж) [305]

Допирование катионами является простой стратегией улучшения электрохимических свойств фаз Уодсли-Рота, в котором не требуется значительно менять условия синтеза, как это

требуется в случае создания кислородной нестехиометрии. При этом допирование не уменьшает насыпную плотность, как это происходит в случае создания композитов. В зависимости от выбора допанта, улучшение электрохимических свойств достигается за счет уменьшения ширины запрещенной зоны, как в случае допирования V^{5+} [15, 16], Fe^{3+} [17, 307], Gd^{3+} [307] и/или за счет добавления примесных электронов, как в случае допирования Cr^{3+} [308–310], Ni^{2+} [311], Cu^{2+} [68], Ru^{4+} [249], Tb^{3+} [54] и/или за счет зарядовой компенсации при допировании гетеровалентными примесями, такими, как B^{3+} [312], Al^{3+} [307, 313, 314], V^{3+} [259, 315], Mo^{6+} [316], W^{6+} [317, 318], La^{3+} [307, 319]. В работе [250] при проведении твердофазного синтеза $TiNb_2O_7$ варьировали стехиометрию исходных реагентов (TiO_2, Nb_2O_5), предполагая, что ионы Ti^{4+} можно замещать ионами Nb^{5+}. Считается, что изменение стехиометрии приводит к образованию дефектов Уодсли, представляющих собой когерентные границы между фазами $TiNb_2O_7$ и $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ (Рисунок 1.63) [8, 34]. Авторы [9, 50, 51] синтезировали фазу *m*-$Ti_2Nb_{10}O_{29}$ с избытком Nb_2O_5 и утверждали, что они открыли новые химические соединения $TiNb_6O_{17}$ [50] и $Ti_2Nb_{14}O_{39}$ [51], кристаллические структуры которых схожи с *m*-$Ti_2Nb_{10}O_{29}$, но имеют катионные вакансии. C.P. Grey с соавторами [44] при создании новой фазовой диаграммы системы TiO_2–Nb_2O_5 (Рисунок 1.8) не стали добавлять в нее соединения $TiNb_6O_{17}$ и $Ti_2Nb_{14}O_{39}$ из-за хорошего соответствия их структур с дифракционной картиной *m*-$Ti_2Nb_{10}O_{29}$, отсутствия данных монокристальной рентгеновской дифракции и отсутствия доказательств наличия катионных вакансий в фазах Уодсли-Рота [44].

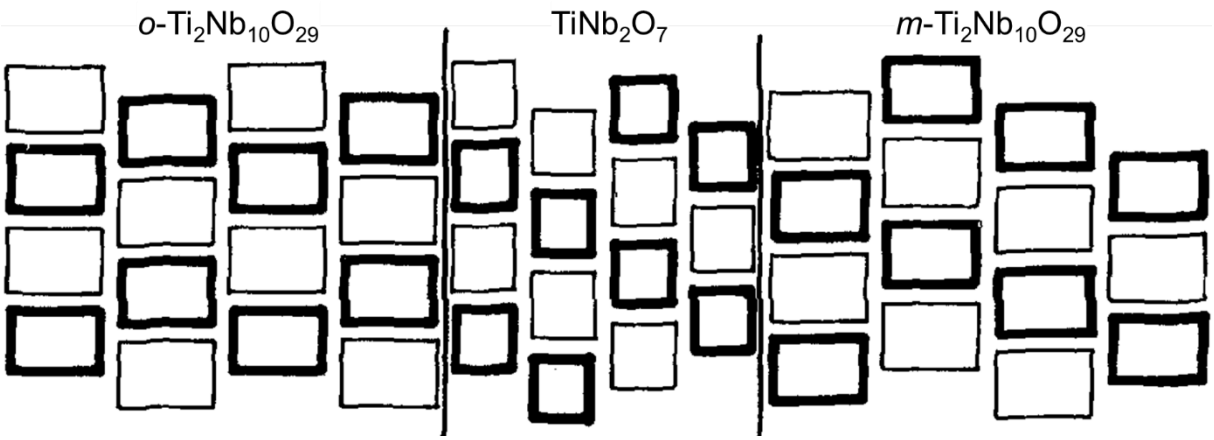


Рисунок 1.63 – Модель когерентных границ между фазами $TiNb_2O_7$ и $Ti_2Nb_{10}O_{29}$, вертикальной чертой отмечены дефекты Уодсли [34]

Допирование ионами большего ионного радиуса (V^{3+} [259, 315], Fe^{3+} [236, 256], Co^{2+} [320], Ni^{2+} [311], Cu^{2+} [68], Zr^{4+} [321], Sn^{4+} [322], La^{3+} [307, 319], Tb^{3+} [54]) приводит к увеличению объема элементарной ячейки, что облегчает диффузию ионов лития. Более того, это позволяет

уменьшить изменение удельного объема при интеркаляции лития, что положительно сказывается на стабильности циклирования [320].

Необязательно каждый допант приводит к улучшению электрохимических свойств смешанных оксидов титана и ниобия, как это было показано E. McCalla с соавторами [323], которые исследовали 52 разных химических элемента в качестве допантов (Рисунок 1.64).

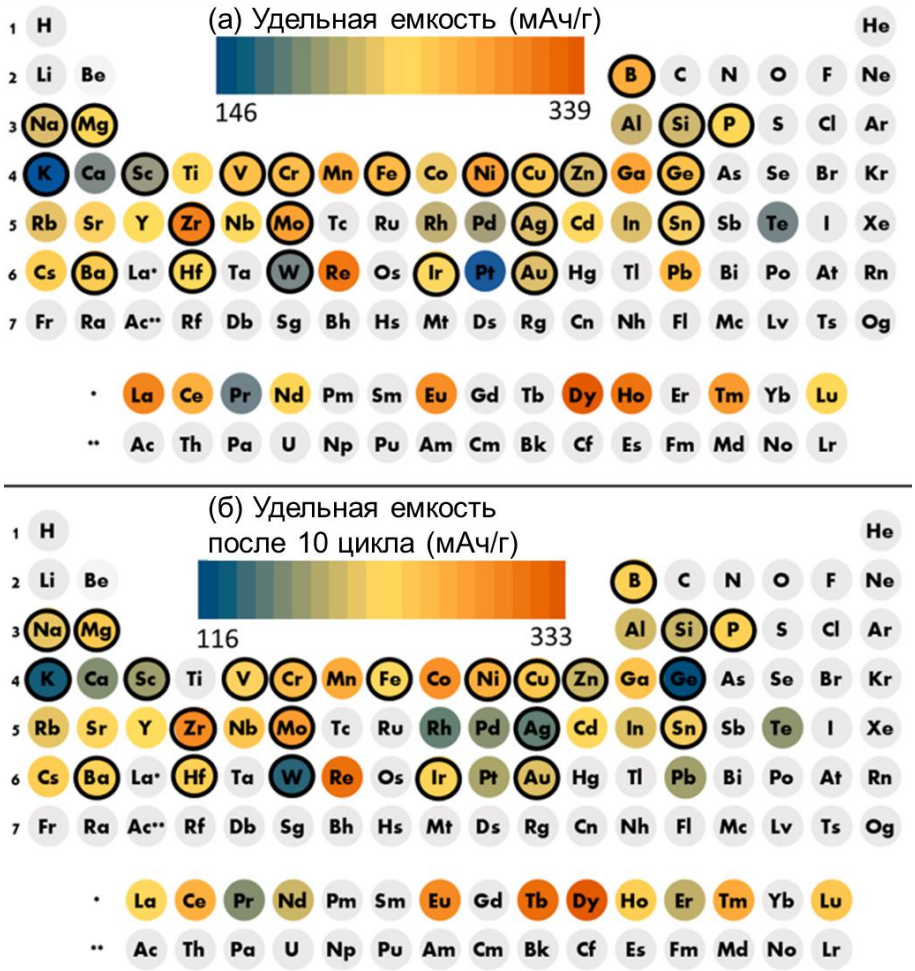


Рисунок 1.64 – Удельные емкости образцов $Ti_{0.98}Nb_{1.96}M_{0.06}O_7$, допированных элементами, обозначенных цветом на периодической системе химических элементов, после первого (а) и десятого (б) циклов, черным обведены элементы, с которыми удалось получить однофазный продукт [323]

Несмотря на большое число исследованных допантов, остаются некоторые неисследованные вопросы. В частности, в случае допирования $TiNb_2O_7$ катионами V^{5+} не было уделено внимание выбору катионной подрешетки (Ti^{4+} или Nb^{5+}) для замещения. X. Wen с соавторами [15] исследовали только случай замещения катионами V^{5+} в подрешетке ниобия в $TiNb_2O_7$. J. Sun с соавторами [16] тоже исследовали допирование $TiNb_2O_7$ катионами V^{5+}, однако они не указали в какой конкретно подрешетке проводили замещение. В обоих работах [15, 16]

наблюдали рост объема элементарной ячейки при небольших содержаниях ванадия, несмотря на меньший ионный радиус V^{5+} (0,54 Å), чем у Ti^{4+} (0,605 Å) и Nb^{5+} (0,64 Å) [324]. Авторы [15, 16] связывают рост объема элементарной ячейки с занятием атомами ванадия междоузельных позиций. Для подтверждения того, что ванадий занимает междоузлия, авторы [15, 16] обнаружили связь V-Nb методом спектроскопии комбинационного рассеяния. При большем содержании ниобия авторы [15, 16] наблюдали уменьшение объема элементарной ячейки, что можно связать с замещением атомов ниобия на ванадий. Допирование V^{5+} в подрешетке Ti^{4+} могло бы улучшить электронную проводимость не только за счет сокращения ширины запрещенной зоны, но и за счет зарядовой компенсации, однако такой вариант замещения не исследовали.

В литературе отсутствуют сведения о допировании $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ катионами V^{5+}, однако есть сведения о том, что допирование катионами V^{5+} $FeNb_{11}O_{29}$, изоструктурного $Ti_2Nb_{10}O_{29}$, приводит к ухудшению электрохимических свойств [259]. Интересно рассмотреть случай, где соединение $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ допируют катионами Fe^{3+}. При этом возможно полное замещение атомов титана атомами железа и ниобия вплоть до получения изоструктурного $FeNb_{11}O_{29}$, в то время как полное замещение титана на атомы железа в $TiNb_2O_7$ невозможно [236]. C.C. Li с соавторами [17] показали, что $Fe_{0,67}Ti_{0,67}Nb_{10,67}O_{29}$ имеет лучшие электрохимические свойства, по сравнению с $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ и $FeNb_{11}O_{29}$, при этом составы с другим содержанием железа не были исследованы. M. Huijben с соавторами [256] использовали допирование железом в целях уменьшения температуры твердофазного синтеза с 1100°C до 1000°C. Таким образом, авторы [256] смогли синтезировать состав $Fe_{0,4}Ti_{1,6}Nb_{10}O_{29}$ при 1000°C, а $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ – нет. На данный момент отсутствуют работы, в которых сравнивали электрохимические свойства ряда составов $Fe_xTi_{2-2x}Nb_{10+x}O_{29}$, полученных в одинаковых условиях.

1.6. Заключение к литературному обзору

В литературе известно множество различных ниобийсодержащих соединений, которые могут быть использованы в качестве анодных материалов для ЛИА. Среди них выделяют особый класс соединений, именуемых фазами Уодсли-Рота, характерных для систем TiO_2–Nb_2O_5, Nb_2O_5–WO_3 и P_2O_5–Nb_2O_5. Среди них наиболее перспективными анодными материалами являются смешанные оксиды титана и ниобия. Известно 4 таких соединений: $Ti_2Nb_2O_9$, $TiNb_2O_7$, $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ и $TiNb_{24}O_{62}$. Среди смешанных оксидов титана и ниобия, $Ti_2Nb_2O_9$ имеет наименьшее содержание ниобия, что делает его наименее дорогим, однако его нельзя получить твердофазным методом, и в нем не реализуется окислительно-восстановительная пара Nb^{5+}/Nb^{4+}, из-за чего удельная емкость этого соединения не превышает 252 мАч $г^{-1}$. $TiNb_2O_7$ является наиболее перспективным кандидатом на замену $Li_4Ti_5O_{12}$, ввиду простоты его получения и увеличенной удельной емкости за счет пары Nb^{5+}/Nb^{4+}. Соединение $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ имеет большее содержание ниобия, чем $TiNb_2O_7$, что увеличивает его дороговизну. Структура $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ состоит из блоков большего размера (3 × 4), чем $TiNb_2O_7$ (3 × 3). Можно предположить, что с увеличением размера (m × n) блока в структуре фазы Уодсли-Рота, улучшается диффузия лития. Поэтому можно ожидать, что диффузия лития в структуре $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ будет легче, чем в структуре $TiNb_2O_7$. $TiNb_{24}O_{62}$ имеет наибольшее содержание ниобия, что делает его наиболее дорогим среди смешанных оксидов титана и ниобия, и для синтеза этого соединения необходима температура свыше 1350°C, в то время как $TiNb_2O_7$ и $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ можно получать при 1000°C.

Несмотря на перспективы практического применения, $TiNb_2O_7$ и $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ сталкиваются с некоторыми трудностями, включая низкую электронную проводимость и низкий коэффициент диффузии ионов лития. Для решения этих проблем в литературе предлагали различные способы улучшения, включая получение наноразмерных материалов растворными методами синтеза, получение композитных материалов с электропроводящими материалами, частичное восстановление и допирование.

Во многих работах отдают предпочтение растворным методам синтеза, которые достаточно сложны и затратны, в то время как простым и масштабируемым твердофазным методом синтеза пренебрегают, отмечая длительность синтеза при высоких температурах. Сочетание твердофазного синтеза с предварительной механической активацией (МА) является одним из перспективных способов получения материалов в наноструктурированном состоянии за счет снижения температуры и продолжительности процесса отжига, однако в настоящее время еще не известны оптимальные условия механически стимулированного твердофазного синтеза.

Допирование является простой стратегией улучшения электрохимических свойств $TiNb_2O_7$ и $Ti_2Nb_{10}O_{29}$, в котором не требуется значительно менять условия синтеза и уменьшать

насыпную плотность. Несмотря на то, что в литературе было исследовано большое число различных допантов, остаются некоторые неисследованные вопросы. В частности, в случае допирования $TiNb_2O_7$ катионами V^{5+} не было уделено внимание выбору катионной подрешетки (Ti^{4+} или Nb^{5+}) для замещения. В случае допирования $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ катионами Fe^{3+} отсутствуют работы, в которых сравнивают электрохимические свойства составов с разным содержанием железа.

В данной работе для получения образцов $TiNb_2O_7$ и $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ применяли механически стимулированный твердофазный синтез, в котором процессы МА и последующего отжига являются непродолжительными. Для увеличения электронной проводимости полученных материалов использовано два подхода: создание композитов с углеродом путем измельчения продукта с углеродной сажей и допирование. В случае допирования $TiNb_2O_7$ катионами V^{5+} проведено исследование влияния природы двух подрешеток ($Ti_{1-x}V_xNb_2O_7$, $TiNb_{2-x}V_xO_7$) на электрохимические свойства. В случае допирования $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ катионами Fe^{3+} исследована зависимость электрохимических свойств от содержания железа.

Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Реагенты и условия синтеза

Синтез $TiNb_2O_7$ проводили с использованием анатаза TiO_2 (99,8%, Sigma-Aldrich) и оксида ниобия (V) Nb_2O_5 (99,9%, Реахим) путем предварительной МА в планетарной шаровой мельнице АГО-2 со стальными барабанами и шарами диаметром 8 мм в течение 5 минут при ускорении 40g в атмосфере аргона с последующим прессованием в таблетки и отжигом на воздухе в течение 3–4 часов при 900–1100°С. Реакцию синтеза $TiNb_2O_7$ можно записать следующим уравнением:

$$TiO_2 + Nb_2O_5 \rightarrow TiNb_2O_7 \quad (2.1).$$

Для получения композиционного материала с углеродом, смесь готового продукта $TiNb_2O_7$ и сажи марки «П277» (99,9%, ЦНХТ ИК СО РАН) в соотношении 95:5 подвергали обработке в мельнице в течение 3 минут при ускорении 20g со стальными барабанами и шарами диаметром 5 мм. Для сравнения, $TiNb_2O_7$ измельчали в планетарной шаровой мельнице в тех же условиях, но без добавления углерода.

Синтез $Ti_{1-x}V_xNb_2O_7$ и $TiNb_{2-x}V_xO_7$ (где x = 0,01; 0,05) проводили с использованием оксидов TiO_2, V_2O_5 (99 %, Реахим) и Nb_2O_5 по аналогии с получением $TiNb_2O_7$. Допирование катионами V^{5+} в подрешетке титана можно описать следующими уравнениями:

$$(1 - x)\ TiO_2 + 0{,}5x\ V_2O_5 + Nb_2O_5 \rightarrow Ti_{1-x}V_xNb_2O_7 \quad (2.2),$$

$$V_2O_5 \rightarrow 2\ V_{Ti}^{\bullet} + 4O_O^X + 0{,}5\ O_2\uparrow + 2e' \quad (2.3).$$

Допирование катионами V^{5+} в подрешетке ниобия можно описать следующими уравнениями:

$$TiO_2 + (1 - 0{,}5x)\ Nb_2O_5 + 0{,}5x\ V_2O_5 \rightarrow TiNb_{2-x}V_xO_7 \quad (2.4),$$

$$V_2O_5 \rightarrow 2V_{Nb}^{x} + 5O_O^x \quad (2.5).$$

Синтез $Fe_yTi_{2-2y}Nb_{10+y}O_{29}$ (где y = 0,0; 0,4; 0,5; 0,6; 1,0) проводили с использованием оксидов TiO_2, α-Fe_2O_3 (99,2 %, Вектон) и Nb_2O_5 по аналогии с получением $TiNb_2O_7$. Реакцию синтеза $Fe_yTi_{2-2y}Nb_{10+y}O_{29}$ можно записать следующим уравнением:

$$0{,}5y\ Fe_2O_3 + (2 - 2y)\ TiO_2 + (5 + 0{,}5y)\ Nb_2O_5 \rightarrow Fe_yTi_{2-2y}Nb_{10+y}O_{29} \quad (2.6),$$

$$Fe_2O_3 + Nb_2O_5 \rightarrow 2\ Fe_{Ti}' + 2\ Nb_{Ti}^{\bullet} + 8O_O^X \quad (2.7).$$

Для получения композиционного материала с углеродом, смесь $Fe_yTi_{2-2y}Nb_{10+y}O_{29}$ с сажей марки «П277» в соотношении 95:5 подвергали обработке в мельнице в течение 3 минут при ускорении 20g со стальными барабанами и шарами диаметром 5 мм.

2.2. Физико-химические методы исследования

2.2.1. Рентгеновская порошковая дифракция

Фазовый состав и структуру полученных продуктов исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА). Съемку дифрактограмм проводили с помощью дифрактометра Bruker D8 Advance (Германия) с использованием Cu K_α излучения (λ = 1,54181 Å). Дифрактограммы получали в режиме пошагового сканирования (ширина шага 0,02°) и накопления импульсов (время накопления 0,3 сек) в диапазоне углов 2Θ = 5–80°. Качественный фазовый анализ производили с помощью программы Crystallographica Search Match и базы данных ICDD PDF2. Структуры полученных соединений уточняли методом Ритвельда с использованием программы GSAS [325]. В качестве стартовой модели для уточнения были использованы данные кристаллической структуры $TiNb_2O_7$ и $Ti_2Nb_{10}O_{29}$, взятые из литературных данных [37, 38]. Для описания фона использовали полином Чебышева шестнадцатой степени. Аппроксимация профилей пиков осуществляли асимметричной функцией псевдо-Войта. На первом этапе уточняли шкальный фактор. Далее уточняли сдвиг нуля и параметры ячейки до совпадения положений рефлексов экспериментальной и теоретической дифрактограмм. Затем уточняли координаты атомов, параметры теплового смещения для всех атомов были уточнены только один раз, а затем зафиксированы на полученных значениях; тепловые параметры для атомов одинаковых элементов были приняты равными.

2.2.2. Сканирующая электронная микроскопия

Исследование морфологии образцов проводили при помощи сканирующих электронных микроскопов Hitachi TM-1000 и Hitachi S-3400N (Япония). Элементный анализ образцов осуществляли методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) с помощью спектрометра Thermo Scientific EDS с детектором Silicon Drift Ultra Dry 30 (США), установленного на сканирующем электронном микроскопе. Обработка спектров ЭДС проводили с помощью программного пакета Thermo Scintific NSS.

2.2.3. Гранулометрический анализ

Гранулометрический анализ полученных порошковых материалов проводили с помощью лазерного анализатора частиц MicroSizer 201A (ООО "ВА Инсталт", Россия). Перед проведением анализа образцы подвергались ультразвуковой обработке (200 W) в течение 30 сек.

2.2.4. Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса

Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) образцов $TiNb_2O_7$, допированных V^{5+}, были получены с помощью ЭПР спектрометра Adani SPINSCAN X (Беларусь). Значение g-фактора определяли в соответствии с эталоном $CuCl_2 \cdot 2H_2O$. Интенсивность сигнала нормировали на массу образца.

2.2.5. Спектроскопия ядерного гамма-резонанса

Изучение координации атомов и степени окисления ионов железа в образцах $Fe_yTi_{2-2y}Nb_{10+y}O_{29}$ проводили с помощью метода спектроскопии ядерного гамма-резонанса (мессбауэровской спектроскопии) с использованием установки NZ–640/2 (Венгрия) при комнатной температуре. Химический сдвиг определяли относительно α-Fe.

2.2.6. Гальваностатическое циклирование

Электрохимические свойства полученных образцов изучали с помощью гальваностатического циклирования. Суть метода заключается в пропускании постоянного электрического тока (гальваностатический режим) через электрохимическую ячейку и регистрации зависимости напряжения от времени пропускания тока *U(t)*. Так как ток постоянный, то емкость электрохимической ячейки $Q_{практ}$ (мА·ч) (количество пропущенного электричества) пропорциональна прошедшему времени t и ее значение легко вычислить (2.8). Зная массу активного компонента электрода m, можно вычислить удельную емкость (2.9).

$$Q_{\text{практ}} = I \cdot t; \quad (2.8),$$

$$q_{\text{практ}} = \frac{Q_{\text{практ}}}{m} \quad (2.9),$$

Измерения проводили в двухэлектродной электрохимической ячейке типа Swagelok с литиевым противоэлектродом. Электродная масса состояла из 75% активного компонента, 20% сажи «П277», 5% поливинилиденфторида (4% раствор поливинилиденфторида в н-метилпирролидоне), которую наносили тонким слоем с помощью аппликатора Doctor Blade на медную фольгу и сушили в вакуумном шкафу при температуре 90°C в течение двух часов для удаления остатков растворителя. Из высушенных пленкок с помощью резака вырезали кружки диаметром 1 см и помещали в стальную ячейку с внутренней изоляцией. Масса активного компонента была в пределах 1,5–3,0 мг. Дальнейшую сборку проводили в перчаточном боксе (VBOX-SS 950, Вилитек), заполненном аргоном. В качестве противоэлектродов в полуячейках использовали металлический литий (99,9%, Sigma-Aldrich). Электроды разделялись стекловолоконным фильтром (Whatman, Grade GF/C), смоченным 1М раствором соли $LiPF_6$ (≥99,99%, Sigma-Aldrich) в смеси этиленкарбоната (безводный, ≥99,0%, Sigma-Aldrich) с

диметилкарбонатом (безводный, ≥99,0%, Sigma-Aldrich) в соотношении 1:1 по массе в качестве электролита.

Циклирование ячеек проводили на установке Biologic Science Instruments BCS-805 (Франция) в диапазоне напряжений от 3,0–1,0 В при различных скоростях циклирования (nC скорость соответствует току, необходимому для полного теоретического заряда/разряда за 1/n часов (2.10)).

$$I(nC) = nQ_{\text{теор}} = \frac{Q_{\text{теор}}}{t_{\text{теор}}} \quad (2.10)$$

2.2.7. Гальваностатическое прерывистое титрование

Метод гальваностатического прерывистого титрования (galvanostatic intermittent titration technique, GITT) предназначен для расчета химического коэффициента диффузии ионов лития *D* в исследуемом образце. Этот метод предложен и подробно описан в работе [326].

Измерения проводят в полуячейках с литиевым противоэлектродом. Суть метода заключается в том, что на исследуемый электрод, изначально находящийся в равновесном состоянии, накладывают небольшие импульсы тока и регистрируют изменение потенциала. Важным моментом является условие малого отклонения системы от равновесия, поэтому единичный титруемый импульс не должен приводить к значительному изменению стехиометрии электродного материала и заметному отклонению потенциала от исходного в начале титра.

Ток связан с градиентом концентрации иона лития $\frac{\partial c}{\partial x}$ и коэффициентом диффузии следующим соотношением:

$$I = -SqD\frac{\partial c}{\partial x} \quad (2.11),$$

где S – площадь поверхности электролит-электрод, q - элементарный заряд.

Скачок напряжения *IR*, возникающий из-за прохождения тока через электролит, независим от времени и смещает кривую $E(t)$ на некоторую постоянную величину, не меняя её форму (Рисунок 2.1). Через некоторый промежуток времени τ, прилагаемый ток отключают. При этом система стремится достичь нового равновесного состояния с другим потенциалом и другой стехиометрией (Рисунок 2.1). Изменение стехиометрии выражается в следующем виде:

$$\Delta\delta = \frac{I\tau M}{mF} \quad (2.12),$$

где *M, m, F* – молярная масса активного компонента, его масса в образце, постоянная Фарадея соответственно.

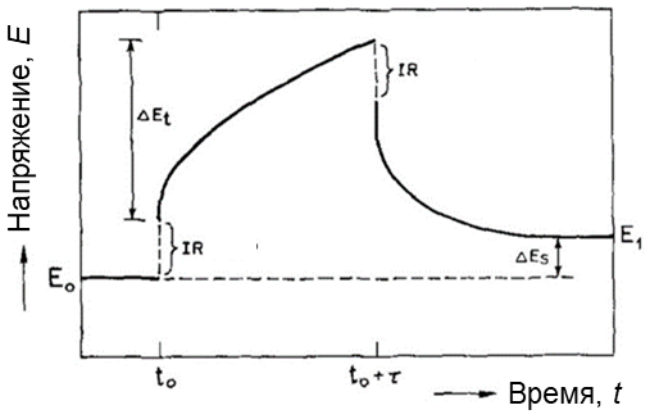


Рисунок 2.1 – Схематичный график, регистрируемый в методе GITT [326]

Процедуру можно повторять пока не произойдет полный разряд или заряд. Таким образом, возможна регистрация равновесной кривой циклирования.

Чтобы найти модель, которой подчиняются зарегистрированные зависимости $E(t)$ от времени t, нужно найти зависимость концентрации ионов лития на границе электрод-электролит, решив уравнение второго закона Фика:

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} \quad (2.13).$$

Для решения уравнения применяются начальные и граничные условия:

$$c(x, t=0) = c_o; \qquad (0 \le x \le L) \quad (2.14),$$

$$-D\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{I}{Sq}; \qquad (x = 0, t \ge 0) \quad (2.15),$$

$$\frac{\partial c}{\partial x} = 0; \qquad (x = L, t \ge 0) \quad (2.16),$$

где L – толщина электрода.

Решение уравнения (2.13) с условиями (2.14–2.16) имеет вид:

$$c(x=0,t) = c_o + \frac{2I\sqrt{t}}{Sq\sqrt{D}}\sum_{n=0}^{\infty}\left(\text{ierfc}\left[\frac{nL}{\sqrt{D}t}\right] + \text{ierfc}\left[\frac{(n+1)L}{\sqrt{D}t}\right]\right) \quad (2.17),$$

$$\text{ierfc}(\lambda) = \left[\frac{1}{\sqrt{\pi}}e^{-\lambda^2}\right] - \lambda + [\lambda \cdot \text{erf}(\lambda)] \quad (2.18),$$

$$\text{erf}(\lambda) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\lambda} e^{-t^2}dt \quad (2.19).$$

Предполагая, что $t << L^2/D$, можно вместо бесконечной суммы оставить в (2.17) первое слагаемое, пренебрегая остальными. Продифференцировав приближенное решение (2.17) по $\sqrt{t}$, имеем:

$$\frac{dc(x=0,t)}{d\sqrt{t}} = \frac{2I\sqrt{t}}{Sq\sqrt{D\pi}}; \quad (t \ll L^2/D) \quad (2.20).$$

Пренебрегая изменением молярного объема образца V_M, можно связать изменение концентрации dc с изменением стехиометрии $d\delta$ (N_A – число Авогадро):

$$dc_i = \frac{N_A}{V_M} d\delta \quad (2.21).$$

Подставив выражение (2.21) в (2.20) и умножив обе части на dE, получаем:

$$\frac{dE}{d\sqrt{t}} = \frac{2V_M I}{SF\sqrt{D\pi}} \frac{dE}{d\delta}; \quad (t \ll L^2/D) \quad (2.22).$$

Химический коэффициент диффузии D теперь можно выразить следующим образом:

$$D = \frac{4}{\pi}\left(\frac{V_M}{SF}\right)^2 \left[I\left(\frac{dE}{d\delta}\right) \Big/ \frac{dE}{d\sqrt{t}}\right]^2; \quad (t \ll L^2/D) \quad (2.23).$$

Если на электрод накладываются достаточно небольшие импульсы тока, то $dE/d\delta$ можно считать постоянным и его можно заменить на отношение изменений равновесного потенциала и стехиометрии $\Delta E_s/\Delta\delta$. С учетом формулы (2.12) получаем конечную формулу:

$$D = \frac{4}{\pi}\left(\frac{mV_M}{MS}\right)^2 \left(\frac{\Delta E_s}{\tau(dE/d\sqrt{t})}\right)^2 \quad (2.24),$$

где ΔE_s – разница равновесных потенциалов, определяемая из Рисунка 2.1, $dE/d\sqrt{t}$ – угол наклона графика зависимости E от $\sqrt{t}$.

В данной работе измерения проводили в полуячейках с литиевым противоэлектродом. Ток, соответствующий скорости циклирования 0,1C, подавался в течение 20 минут, релаксация длилась 40 минут.

2.3. Расчетные методы исследования

2.3.1. Анализ методом валентных усилий связи

Анализ путей миграции ионов лития в кристаллических структурах $TiNb_2O_7$ и $Fe_yTi_{2-2y}Nb_{10+y}O_{29}$ проводили методом валентных усилий связи [327] (bond-valence site energy approach [328]) с помощью программного обеспечения softBV [328, 329]. В данном методе пути миграции подвижного катиона A анализируются как области с низкой энергией валентной связи позиции (bond valence site energy) $E_{\mathrm{BVSE}}(\mathrm{A})$ в виде сеток, охватывающих модель структуры.

$$E_{\mathrm{BVSE}}(\mathrm{A}) = \sum_{\mathrm{X}} D_0 \left[\sum_{i=1}^{N}\left(\left(\frac{s_{\mathrm{A-X}}}{s_{min,\mathrm{A-X}}}\right)^2 - \frac{2s_{\mathrm{A-X}}}{s_{min,\mathrm{A-X}}}\right)\right] + E_{repulsion} \quad (2.25),$$

где валентность связи $s_{\mathrm{A-X}} = \exp[(R_{0,\mathrm{A-X}} - R_{\mathrm{A-X}})/b]$ вычисляется из значения длины связи $R_{\mathrm{A-X}}$ между катионом A и анионом X, и эмпирических табулированных параметров $R_{0,\mathrm{A-X}}$ и b, определяемые природой рабочего иона. D_0 – глубина ямы потенциала Морзе, $s_{min,\mathrm{A-X}}$ – валентность связи при равновесной длине связи. Слагаемое $E_{repulsion}$ учитывает кулоновское

отталкивание подвижного катиона A с другими неподвижными катионами B. Следует отметить, что взаимодействия между подвижными катионами A не учитываются в целях выявления непрерывных путей миграции [328, 329].

Для расчетов в качестве входных данных использовали cif-файлы, полученные после уточнения структур $TiNb_2O_7$ и $Fe_yTi_{2-2y}Nb_{10+y}O_{29}$ методом Ритвельда из данных порошковой рентгеновской дифракции.

2.3.2. Метод полиэдров Вороного-Дирихле

Возможные междоузельные позиции атомов ванадия в структуре $TiNb_2O_7$ были определены с помощью кристаллохимического анализа, основанного на разбиении кристаллического пространства на выпуклые полиэдры (полиэдры Вороного), представляющие собой геометрические образы атомов или полостей в кристаллическом пространстве [327].

В данной работе объем пустот в структуре $TiNb_2O_7$, сравнивали со средним объемом полиэдров Вороного для атомов ванадия в 433 оксидах состава $A_xV^V_yO_z$, где A – любой металл. Статистический анализ объемов полиэдров Вороного атомов ванадия проводили с помощью программы StatPack, входящей в состав программного пакета ToposPro [330]. Выявленные в структуре $TiNb_2O_7$ пустоты с объемами, превышающими среднее значение, использовали для последующих расчетов методом теории функционала плотности (ТФП).

2.3.3. Метод теории функционала плотности

Расчеты методом ТФП проводили с помощью программного комплекса VASP [331]. В расчетах применяли обменно-корреляционный функционал GGA в форме PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [332] и метод проекторно присоединенных волн (projector augmented-wave method, PAW) [333]. Для интегрирования по зоне Бриллюэна была использована сетка точек с разрешением $2\pi \times 0.025$ Å^{-1}, а энергия обрезания плоских волн во всех расчетах составляла 600 эВ. При оптимизации структур использовали пороги сходимости 10^{-6} эВ для величин энергии и 10^{-5} эВ/Å для межатомных сил.

Для учета структурного разупорядочения соединения $TiNb_2O_7$ была получена серия кристаллографически неэквивалентных конфигураций ячейки со всеми возможными комбинациями титана и ниобия с использованием пакета Supercell [334]. Из 4704 неэквивалентных конфигураций $TiNb_2O_7$ только десять из них с наименьшей электростатической энергией были выбраны для оптимизации методом ТФП, после чего конфигурацию с наименьшей энергией выбрали для расчетов плотности электронных состояний и оценки термодинамики допирования $TiNb_2O_7$ атомами V^{5+}.

Термодинамику катионного замещения атомами ванадия оценивали путем расчета энергии образования вакансии и энергии связывания допанта. Допирование рассматривали следующим образом: сначала оценивали энергию образования вакансии E_V в каждой неэквивалентной позиции металла в структуре $TiNb_2O_7$ (M1-M5) по следующей формуле [335]:

$$E_V = E_{defect} + E_M - E_0 \quad (2.26),$$

где E_0 и E_{defect} – энергии исходной структуры и структуры с введенной вакансией соответственно. E_M представляет собой энергию M атомов (Ti или Nb) в объеме металла. Затем, в вакансию с наименьшим E_V разместили атом ванадия, и энергию связывания допанта E_B рассчитывали по следующей формуле

$$E_B = (E_{defect} + E_M) - E_{doped} \quad (2.27),$$

где E_{doped} – энергия допированной структуры.

Чтобы провести расчеты для структур, содержащих междоузельный ванадий, в центры пустот, выявленных в структуре $TiNb_2O_7$ методом полиэдров Вороного-Дирихле, разместили атом ванадия, после чего структуру оптимизировали методом ТФП. Энергию связывания E_B для структур с междоузельным атомом ванадия рассчитывали следующим образом:

$$E_B = (E_0 + E_M) - E_{interstitial} \quad (2.28),$$

где $E_{interstitial}$ – энергия структуры с одним междоузельным атомом ванадия.

Положительная энергия связывания допанта E_B означает, что структура энергетически выгодна, и, наоборот, отрицательная E_B показывает, что структура невыгодна. Структура с наибольшей энергией связи рассматривается как наиболее вероятная для экспериментальной реализации. Для создания модели с низким содержанием ванадия в $TiNb_2O_7$, один атом ванадия вводили в сверхъячейку размером $1 \times 2 \times 1$, что соответствует одному атому допанта на 36 атомов металлов.

Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Синтез, структура и электрохимические свойства $TiNb_2O_7$

3.1.1. Синтез и кристаллическая структура

В данной работе синтез $TiNb_2O_7$ проводили путем предварительной механической обработки стехиометрической смеси TiO_2 и Nb_2O_5 в планетарной мельнице АГО-2 в течении 5 минут при ускорении 40g и последующего отжига на воздухе [57, 336, 337]. Для определения оптимальной температуры твердофазного синтеза, отжиг проводили при температурах 900°C, 1000°C и 1100°C в течение 4 часов (Рисунок 3.1).

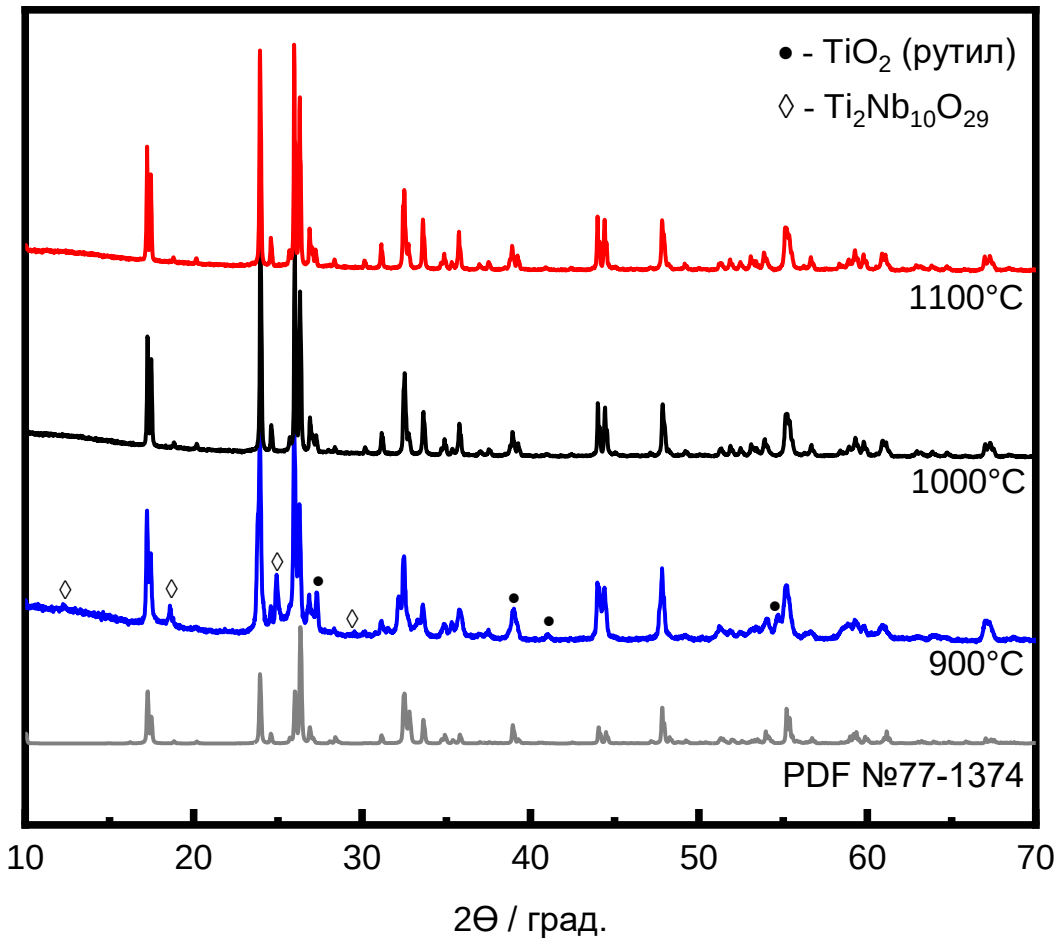


Рисунок 3.1 – Дифрактограммы образцов $TiNb_2O_7$, полученных при температурах 900°C, 1000°C и 1100°C в сравнении с литературными данными (PDF №77-1374) [38]

Для полученного при 900°C образца можно наблюдать наличие примесных фаз TiO_2 (рутил) и $Ti_2Nb_{10}O_{29}$, из-за чего следует, что $TiNb_2O_7$ оптимально получать при 1000°C, о чем свидетельствует соответствие дифрактограмм с литературными данными (PDF №77-1374) [38]. Для синтеза однофазного $TiNb_2O_7$ достаточно 4 часов. Если отжиг проводить 3 часа, то продукт

будет содержать примесную фазу $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ (Рисунок 3.2). В настоящей работе все исследуемые соединения ($TiNb_2O_7$, $Ti_2Nb_{10}O_{29}$, $FeNb_{11}O_{29}$ и их допированные вариации) получали при одинаковых условиях отжига (1000°C, 4 часа).

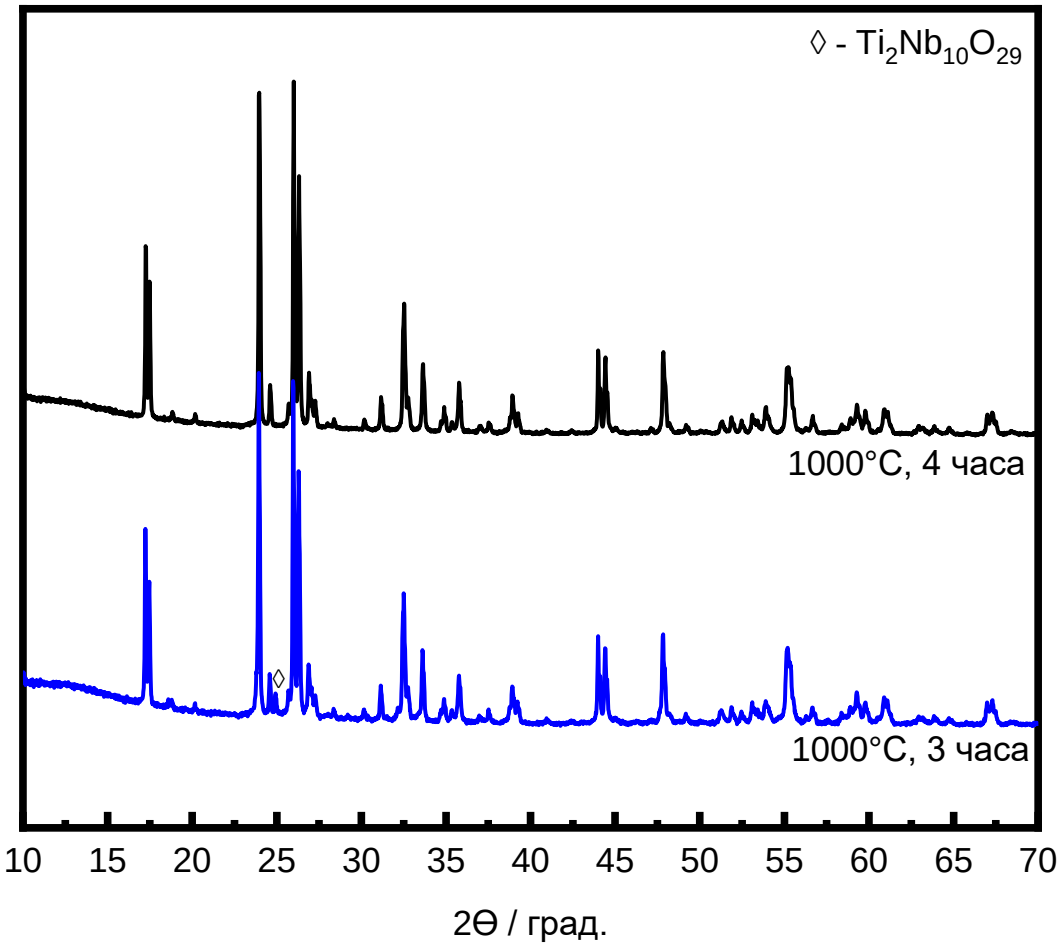


Рисунок 3.2 – Дифрактограммы образцов $TiNb_2O_7$, полученных при разной длительности отжига (3 и 4 часа)

Часть полученного $TiNb_2O_7$ подвергли измельчению в планетарной мельнице. Другую часть полученного $TiNb_2O_7$ диспергировали с углеродом П277 в соотношении 95:5 в планетарной мельнице для получения композиционного материала с углеродом [336]. На Рисунке 3.3 представлены дифрактограммы исходного $TiNb_2O_7$ (TNO), измельченного $TiNb_2O_7$ (TNO-BM) и композита с углеродом (TNO/C).

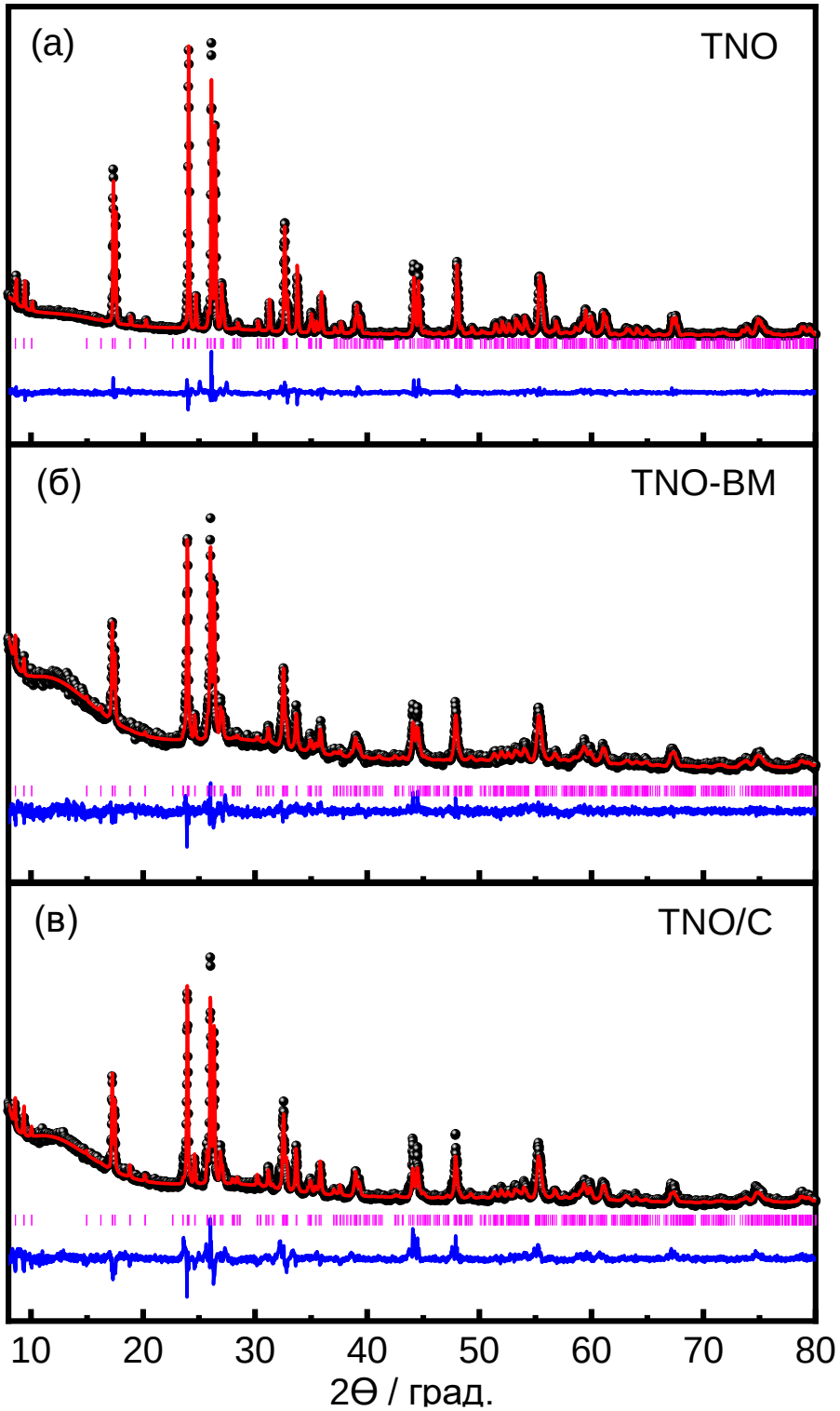


Рисунок 3.3 – Дифрактограммы исходного $TiNb_2O_7$ (TNO) (а), измельченного $TiNb_2O_7$ (TNO-BM) (б) и композита с углеродом (TNO/C) (в), уточненные методом Ритвельда

Все дифрактограммы проиндексированы в моноклинной сингонии с ПГС *C*2/*m* (PDF №77-1374) [38]. Полученные образцы являются однофазными, на дифрактограммах отсутствовали рефлексы примесных фаз. После измельчения в планетарной мельнице пики уширяются, что связано с уменьшением области когерентного рассеяния (ОКР). Размеры ОКР полученных

образцов составили 161.1(19) нм, 74(1) нм и 99 (2) нм для TNO, TNO-BM и TNO/C соответственно. Уточненные параметры элементарной ячейки представлены в Таблице 3.1. Видно, что для образцов TNO-BM и TNO/C параметры решетки немного увеличились, вероятно, из-за частичного восстановления ионов Ti^{4+} или Nb^{5+}, поскольку диспергирование проводили в атмосфере аргона.

Таблица 3.1 – Уточненные параметры элементарной ячейки полученных образцов $TiNb_2O_7$

Образец	*a*, Å	*b*, Å	*c*, Å	*β*, °	*V*, Å^3	R_{wp}, %	χ^2
TNO	20,3488(5)	3,7926(8)	11,8823(3)	120,235(2)	792,25(4)	7,00	3,086
TNO-BM	20,3548(14)	3,7979(3)	11,8847(11)	120,213(6)	793,16(13)	5,62	1,741
TNO/C	20,3596(15)	3,7975(3)	11,8859(10)	120,211(5)	794,16(13)	8,23	3,756

Как было отмечено в литературном обзоре, $TiNb_2O_7$ характеризуется структурой кристаллографического сдвига на основе структурного типа ReO_3, которая состоит из $(3 \times 3)_\infty$ блоков, составленных из октаэдров MO_6 (M = Ti, Nb), соединенных между собой вершинами. Между собой блоки соединены ребрами октаэдров (Рисунок 3.4) [36].

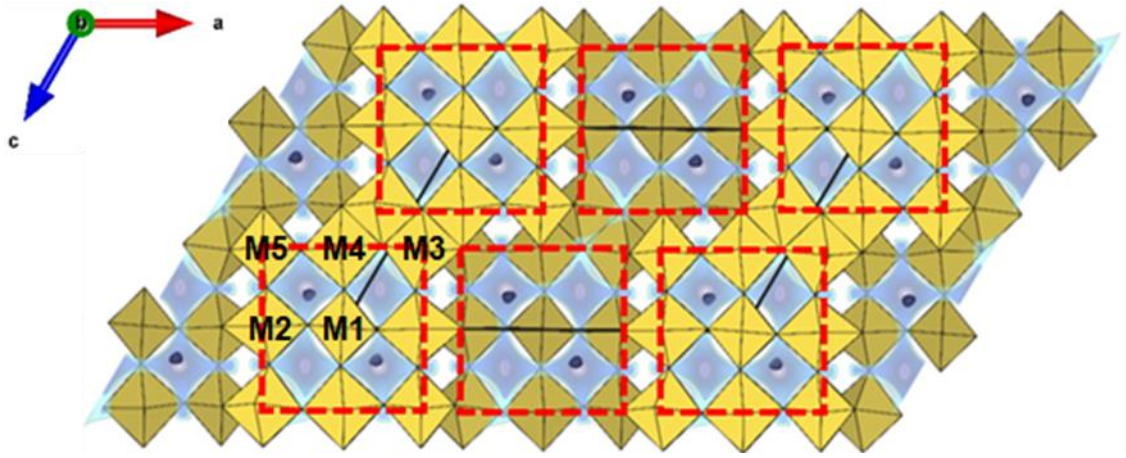


Рисунок 3.4 – Кристаллическая структура $TiNb_2O_7$ с обозначением симметрически независимых позиций титана и ниобия, и картой миграции лития, рассчитанной методом валентных усилий связи

Анализ путей миграции ионов лития в кристаллической структуре $TiNb_2O_7$ проводили методом валентных усилий. В структуре было выявлено 6 симметрически неэквивалентных позиций (i1–i6, Рисунок 3.5) с локальным минимумом энергии, которые могут быть возможными позициями ионов лития.

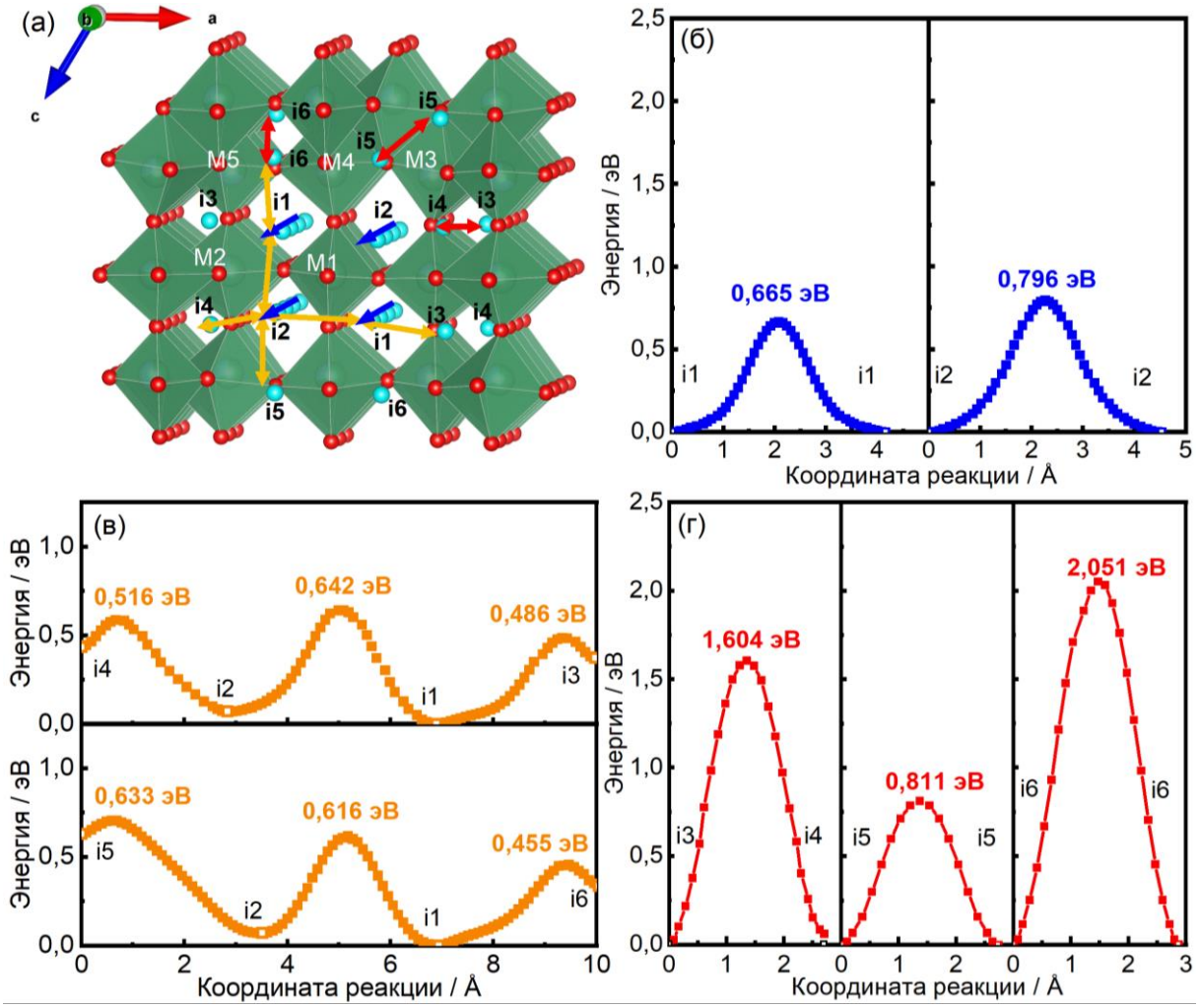


Рисунок 3.5 – Пути миграции лития в $TiNb_2O_7$ (а), активационные барьеры миграции лития вдоль оси *b* (б), перпендикулярно оси *b* внутри блока (в), через плоскости кристаллографического сдвига (г)

Позиции i3–i6 расположены в позициях с квадратнопирамидальным окружением. Аналогичные позиции были обнаружены M. Catti с соавторами [72] методом нейтронной дифракции в литированном $TiNb_2O_7$. Позиции i1–i2, в свою очередь, расположены вблизи к перовскитным пустотам, что отличается от данных нейтронной дифракции [72]. Согласно M. Catti, литий размещается в окнах с квадратным окружением между октаэдрами. В расчетах, в свою очередь, эти позиции являются переходными состояниями. Несмотря на это несоответствие, рассчитанные пути миграции лития качественно сходятся с расчетами, проведенные C.P. Grey с соавторами [75]. В структуре $TiNb_2O_7$ ионы лития мигрируют по туннелям между октаэдрами вдоль оси *b* (Рисунок 3.5б), а также между туннелями внутри блока (Рисунок 3.5в), тогда как диффузия между блоками пренебрежимо мала (Рисунок 3.5г) [75].

3.1.2. Морфология

Морфологию полученных образцов $TiNb_2O_7$ изучали методом СЭМ. Микрофотографии полученных образцов приведены на Рисунке 3.6. Частицы исходного $TiNb_2O_7$ состоят из округлых первичных частиц размером около 500 нм, которые собраны в агломераты микронных размеров (Рисунок 3.6а,б). Для образцов TNO-BM и TNO/C можно наблюдать меньший размер частиц (350 нм) (Рисунок 3.6в-е).

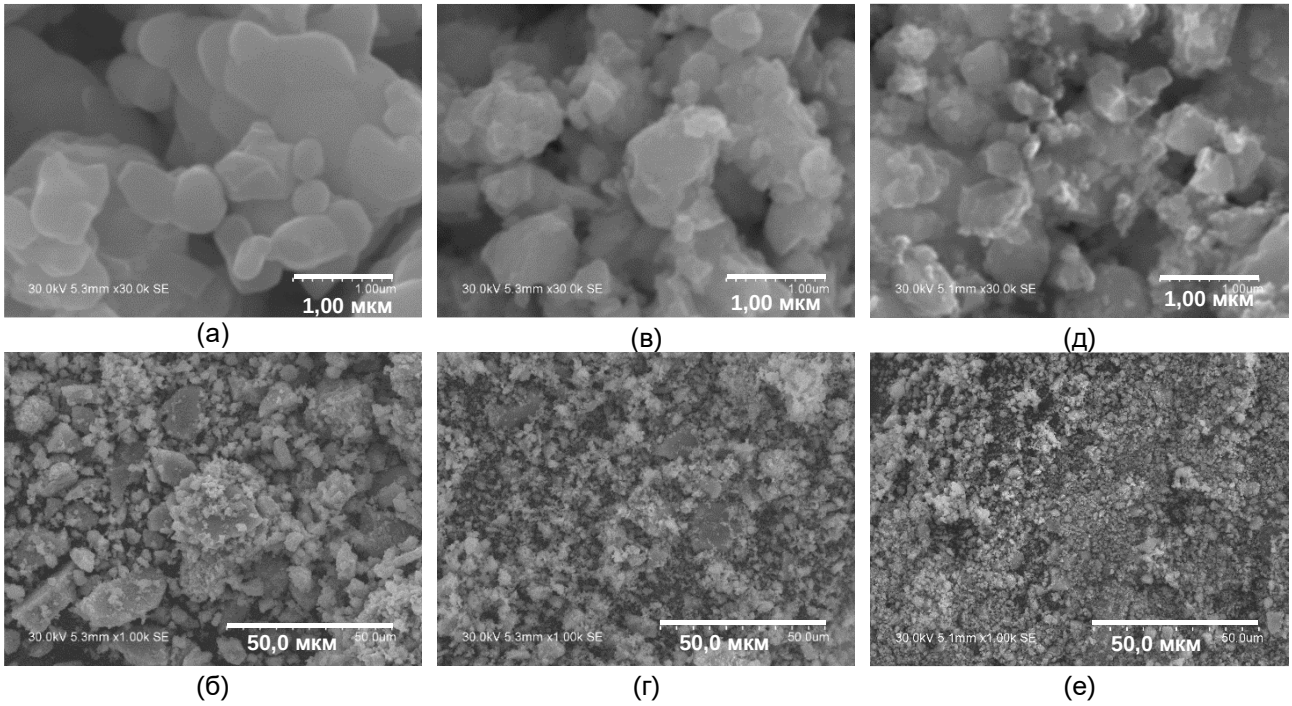


Рисунок 3.6 – Микрофотографии образцов TNO (а, б), TNO-BM (в, г) и TNO/C (д, е)

Гранулометрический анализ полученных образцов показал, что образцы TNO-BM и TNO/C имеют более узкое распределение частиц по размеру (0,2–20 мкм). Средний размер частиц для образцов TNO-BM и TNO/C составляет 2,13 и 2,22 мкм, соответственно. В то время как размеры частиц для образца TNO варьируются от 1 до 100 мкм, и средний размер составляет 12,4 мкм (Рисунок 3.7).

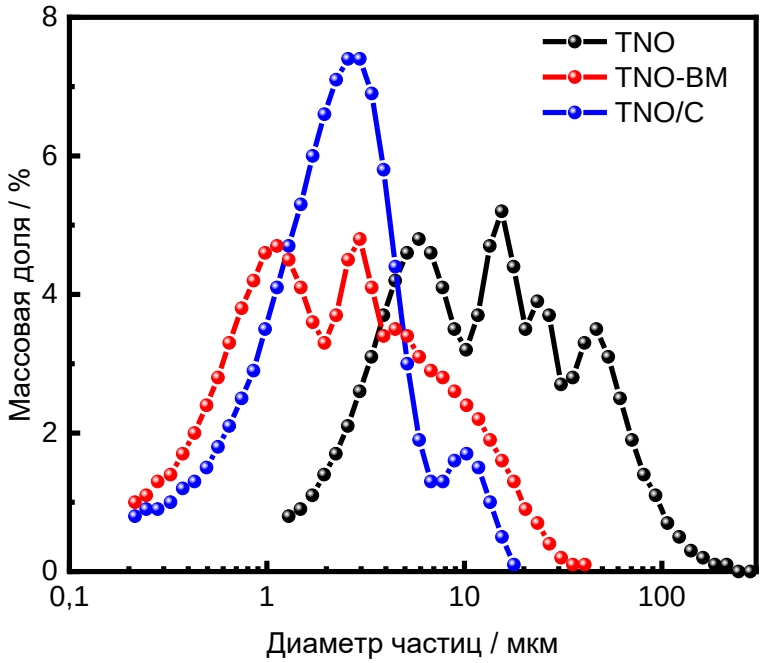


Рисунок 3.7 – Распределение частиц по размеру для образцов TNO, TNO-BM и TNO/C

3.1.3. Электрохимические свойства

Электрохимические свойства образцов TNO, TNO-BM и TNO/C были исследованы в гальваностатическом режиме в диапазоне от 1,0 до 3,0 В при скоростях циклирования C/10–5C. На зарядно-разрядных кривых можно наблюдать три участка (Рисунок 3.8а). В области плато при 1,6 В интеркаляция/деинтеркаляция лития протекает по механизму сосуществования двух фаз [53, 60]. На начальном и конечном участках кривой циклирования интеркаляция/деинтеркаляция лития протекает по механизму твердых растворов [53, 60]. Поскольку 3d-состояния титана и 4d-состояния ниобия перекрываются по энергии [68, 72, 73], то соответственно перекрываются и пики на дифференциальных кривых, соответствующие окислительно-восстановительным парам Ti^{4+}/Ti^{3+} и Nb^{5+}/Nb^{4+} (Рисунок 3.8б). Согласно литературным данным [166], широкий перекрывающийся пик при 1,70–1,80 В соответствует паре Ti^{4+}/Ti^{3+}, пик с высокой интенсивностью при 1,58–1,67 В соответствует паре Nb^{5+}/Nb^{4+}, а оставшийся пик при 1,28–1,35 В соответствует паре Nb^{4+}/Nb^{3+}.

На первом цикле разрядные емкости составляют 310, 322 и 309 мАч $г^{-1}$, зарядные (обратимые) емкости – 276, 267 и 270 мАч $г^{-1}$, для TNO, TNO-BM и TNO/C соответственно. Значения кулоновской эффективности на первом цикле составляют 89%, 83% и 87% для TNO, TNO-BM и TNO/C соответственно. На последующих циклах кулоновская эффективность для всех образцов приблизилась к 100%. Можно видеть, что для измельченных образцов TNO-BM и TNO/C достигается более стабильное циклирование (Рисунок 3.9а). После 50 циклов обратимая емкость составила 140, 224 и 225 мАч $г^{-1}$ для TNO, TNO-BM и TNO/C соответственно (Рисунок 3.9а).

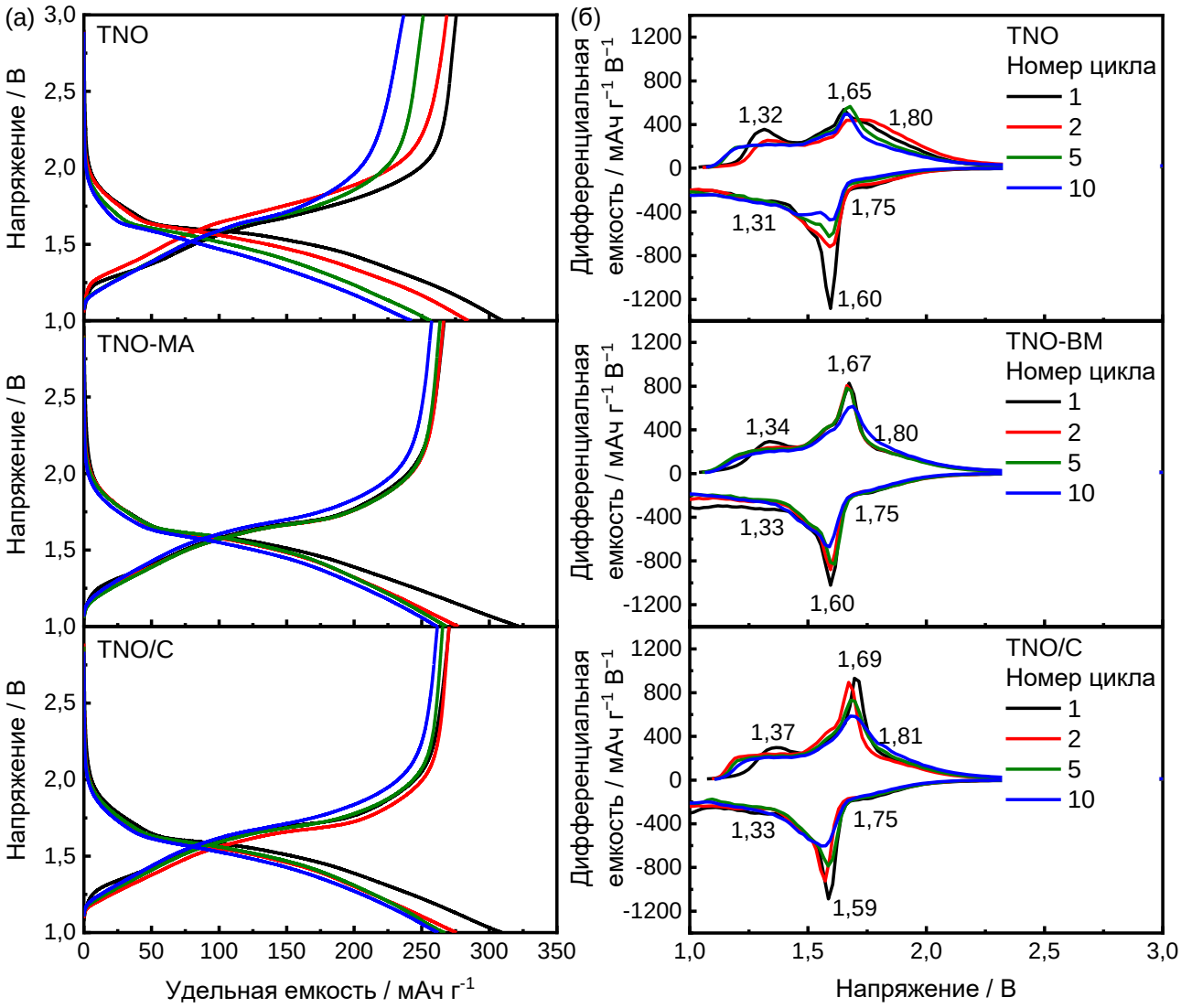


Рисунок 3.8 – Кривые циклирования (а), кривые дифференциальной емкости (б) для TNO, TNO-BM и TNO/C

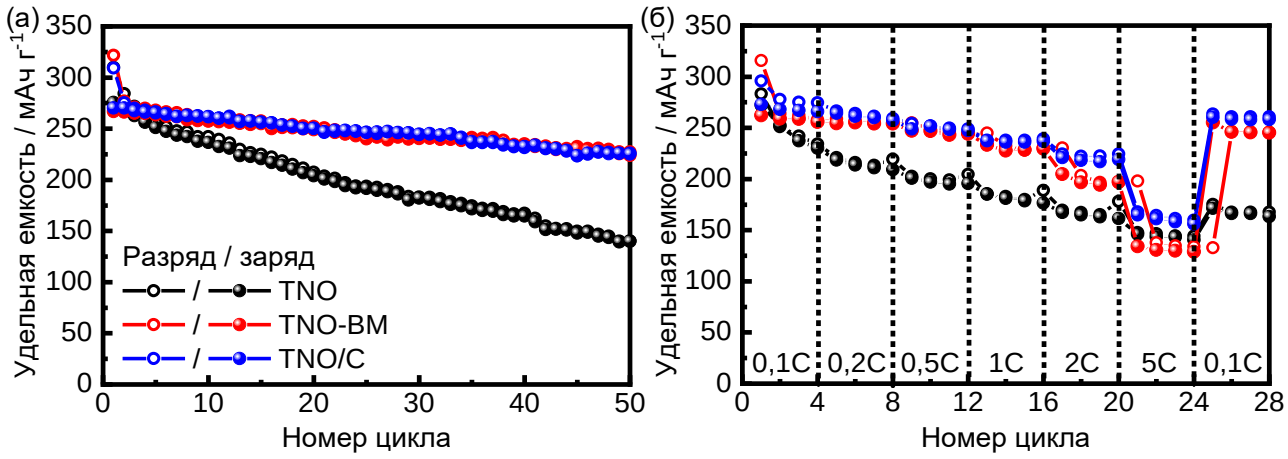


Рисунок 3.9 – Зависимости удельной емкости от номера цикла (а) и от скорости циклирования (б) для TNO, TNO-BM и TNO/C

Как отмечалось в литературном обзоре, снижение удельной емкости в процессе циклирования $TiNb_2O_7$ и других фаз Уодсли-Рота связано с изменением удельного объема (6,85–10,5%) [53, 56, 60], которое соизмеримо с изменениями удельного объема графита (10,5%) [56]. Изменения объема приводят к механическим напряжениям, растрескиванию электрода [254, 258, 259] и аморфизации в ходе длительного циклирования [260]. Тем не менее, сама по себе кристаллическая структура фаз Уодсли-Рота является стабильной при интеркаляции лития, как это было показано R. Inada с соавторами [261], которые наблюдали превосходную стабильность циклирования отдельной частицы $TiNb_2O_7$, припаянной к вольфрамовой игле. В случае электрода, где упакованные частицы ограничивают друг другу изменение объема, возникают механические напряжения и растрескивание частиц. В литературе деградацию емкости наблюдают, как правило, у образцов $TiNb_2O_7$, полученных твердофазным методом [15, 205, 209, 248–253]. Чтобы улучшить стабильность циклирования, в большинстве работ предлагали получение материалов с пористой морфологией, используя растворные методы синтеза, такие как гидротермальный метод, золь-гель с темплатами и электроспиннинг [9, 11–14, 211, 212], которые затратны и сложны. В настоящей работе показано, что измельчение $TiNb_2O_7$, полученного твердофазным методом, благоприятно сказывается на стабильности циклирования.

На Рисунке 3.9б показана зависимость удельной ёмкости от скорости циклирования для всех образцов $TiNb_2O_7$. С увеличением плотности тока наилучшие характеристики наблюдались для TNO/C. При скорости 5C, соответствующей полному разряду/заряду ячейки за 12 минут, обратимая емкость составила 143, 131 и 161 мАч $г^{-1}$ для TNO, TNO-BM и TNO/C соответственно. Улучшение электрохимических свойств TNO/C можно объяснить формированием электропроводящей углеродной матрицы, что уменьшает омические потери при циклировании при высоких токах.

Чтобы проследить за изменением химического коэффициента диффузии ионов лития D_{Li+} в $TiNb_2O_7$ в ходе процессов заряда/разряда применяли метод гальваностатического прерывистого титрования (GITT) (Рисунок 3.10). Для всех образцов $TiNb_2O_7$ можно наблюдать минимум значений D_{Li+} (Рисунок 3.10б), который соответствует плато при 1,6 В отн. Li^+/Li, где интеркаляция/деинтеркаляция протекает по двухфазному механизму. На остальных участках кривой циклирования, где имеет место однофазный механизм, значения коэффициента диффузии выше.

Среднее значение коэффициента диффузии Li^+ в ходе разряда/заряда для TNO составило $7{,}3 \times 10^{-14}$ $см^2$ $с^{-1}$ / $9{,}1 \times 10^{-14}$ $см^2$ $с^{-1}$. Для TNO-BM и TNO/C средние значения выше, чем у TNO, и составили $1{,}8 \times 10^{-13}$ $см^2$ $с^{-1}$ / $2{,}6 \times 10^{-13}$ $см^2$ $с^{-1}$ и $1{,}4 \times 10^{-13}$ $см^2$ $с^{-1}$ / $1{,}5 \times 10^{-13}$ $см^2$ $с^{-1}$ соответственно, что можно объяснить тем, что при измельчении в мельнице уменьшается размер частиц и, соответственно, сокращается длина диффузионных путей.

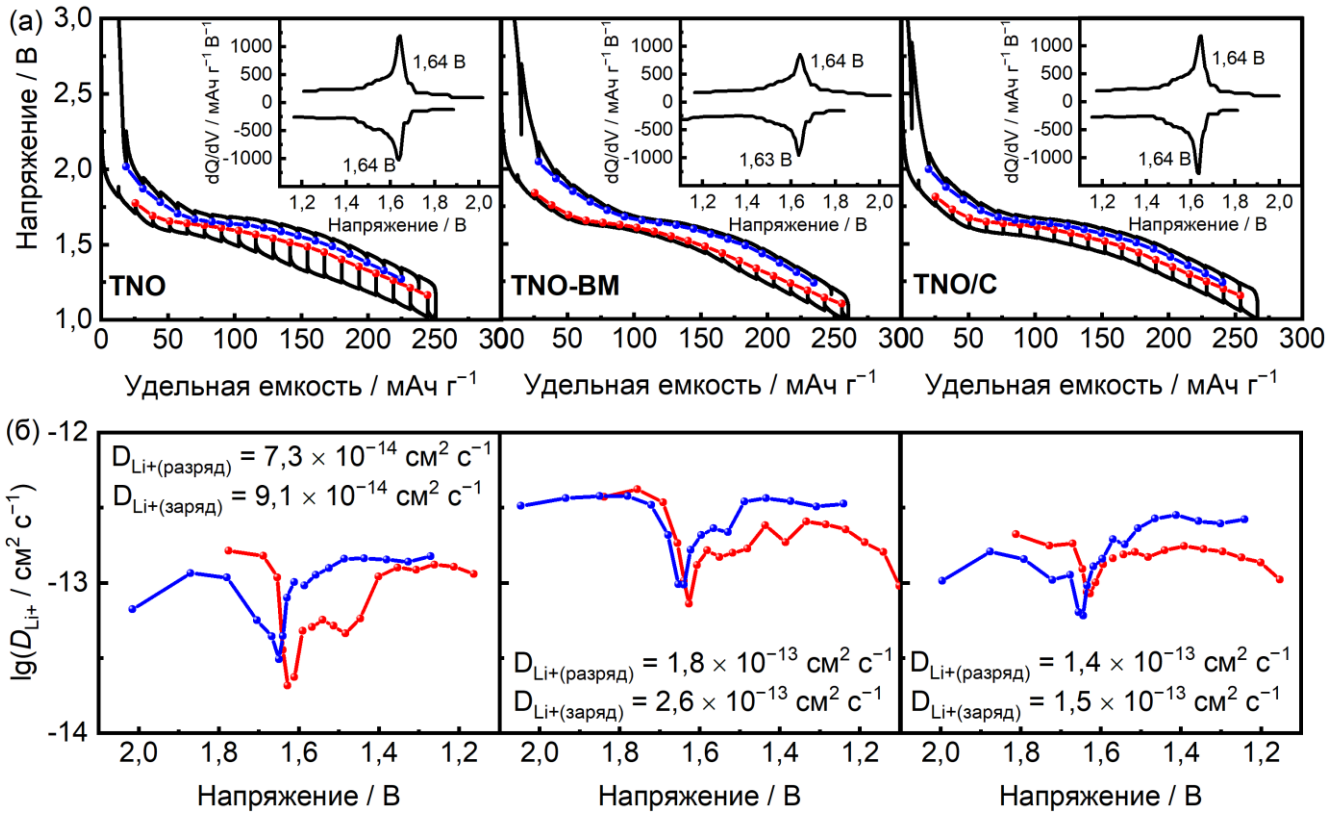


Рисунок 3.10 – Кривые GITT с равновесными кривыми циклирования и кривыми дифференциальной емкости (а), зависимости химического коэффициента диффузии Li^+ от напряжения (б) для TNO, TNO-BM и TNO/C

3.1.4. Заключение к разделу 3.1

В данной работе $TiNb_2O_7$ был получен механически стимулированным твердофазным методом синтеза. Данный метод позволяет снизить время стадии отжига до 4 ч против 12–36 ч в традиционном твердофазном методе, известном в литературе. Показано, что механической обработкой готового $TiNb_2O_7$ можно добиться более узкого распределения частиц по размерам, что благоприятно сказывается на стабильности циклирования и диффузии лития. Для улучшения проводящих свойств был предложен метод получения композиционного материала $TiNb_2O_7$/C, путем диспергирования готового $TiNb_2O_7$ с углеродом в планетарной шаровой мельнице. Композит $TiNb_2O_7$/C проявил лучшие свойства в скоростных испытаниях (161 мАч $г^{-1}$ при 5C), чем исходный $TiNb_2O_7$ (143 мАч $г^{-1}$ при 5C). Согласно данным гальваностатического прерывистого титрования, значения коэффициента диффузии на разряде/заряде для диспергированного $TiNb_2O_7$ с углеродом выше, чем у исходного, и составляют $1{,}4 \times 10^{-13}$ $см^2$ $с^{-1}$ / $1{,}5 \times 10^{-13}$ $см^2$ $с^{-1}$ против $7{,}3 \times 10^{-14}$ $см^2$ $с^{-1}$ / $9{,}1 \times 10^{-14}$ $см^2$ $с^{-1}$, что объясняется уменьшением размера частиц и сокращением длины диффузионных путей.

3.2. Структура и электрохимические свойства $TiNb_2O_7$, допированного катионами V^{5+}

3.2.1. Кристаллическая и электронная структура

Следующим этапом настоящей работы являлось исследование влияния катионного замещения $TiNb_2O_7$ катионами V^{5+}. В $TiNb_2O_7$ можно замещать как атомы титана, так и атомы ниобия. Соединения составов $Ti_{1-x}V_xNb_2O_7$ и $TiNb_{2-x}V_xO_7$ (x = 0,01; 0,05) были получены с помощью механически стимулированного твердофазного синтеза в тех же условиях [338], что и при получении исходного $TiNb_2O_7$, описанного в разделе 3.1. Поскольку при замещении четырехвалентного титана пятивалентным ванадием можно ожидать увеличения электронной проводимости за счет компенсации заряда гетеровалентной примеси, модификацию допированных образцов путем диспергирования с углеродом не проводили. Это позволило выявить влияние выбора катионной подрешетки для замещения.

На Рисунке 3.11 представлены дифрактограммы допированных $Ti_{1-x}V_xNb_2O_7$ (TNO-V1T, TNO-V5T) и $TiNb_{2-x}V_xO_7$ (TNO-V1N, TNO-V5N) (x = 0,01; 0,05) в сравнении с $TiNb_2O_7$ (TNO).

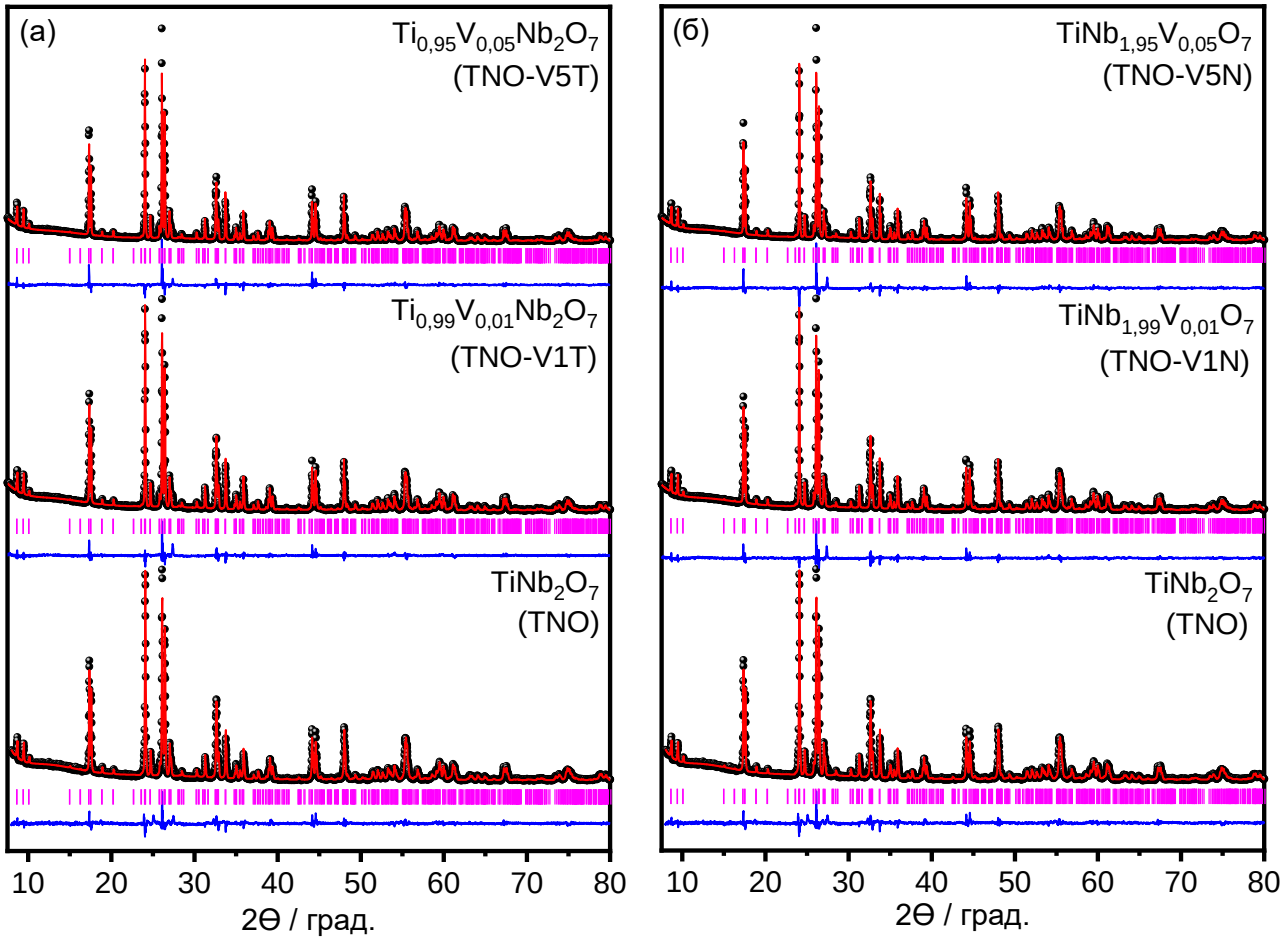


Рисунок 3.11 – Дифрактограммы $Ti_{1-x}V_xNb_2O_7$ (а) и $TiNb_{2-x}V_xO_7$ (б) (x = 0,00; 0,01; 0,05), уточненные методом Ритвельда

Все дифрактограммы проиндексированы в моноклинной сингонии с ПГС *C*2/*m* (PDF №77-1374) [38]. Полученные образцы являются однофазными, на дифрактограммах отсутствуют рефлексы примесных фаз. Уточненные параметры элементарной ячейки представлены в Таблице 3.2. Для образцов с небольшим содержанием ванадия (TNO-V1T и TNO-V1N) можно наблюдать увеличенный объем элементарной ячейки, в то время как у образцов с большим содержанием ванадия (TNO-V5T и TNO-V5N) объем элементарной ячейки меньше (Рисунок 3.12).

Таблица 3.2 – Уточненные параметры элементарной ячейки образцов $Ti_{1-x}V_xNb_2O_7$ и $TiNb_{2-x}V_xO_7$ (x = 0,00; 0,01; 0,05)

Образец	*a*, Å	*b*, Å	*c*, Å	*β*, °	*V*, Å^3	R_{wp}, %	χ^2
TNO	20,3488(5)	3,7926(8)	11,8823(3)	120,235(2)	792,25(4)	7,00	3,086
TNO-V1T	20,3507(3)	3,79459(5)	11,8815(2)	120,220(1)	792,82(2)	6,17	3,991
TNO-V5T	20,3449(3)	3,79375(5)	11,8784(2)	120,217(1)	792,24(2)	6,42	4,351
TNO-V1N	20,3495(5)	3,79449(5)	11,8808(2)	120,220(1)	792,72(2)	5,94	3,672
TNO-V5N	20,3412(3)	3,79301(5)	11,8766(2)	120,217(1)	791,83(2)	6,81	4,740

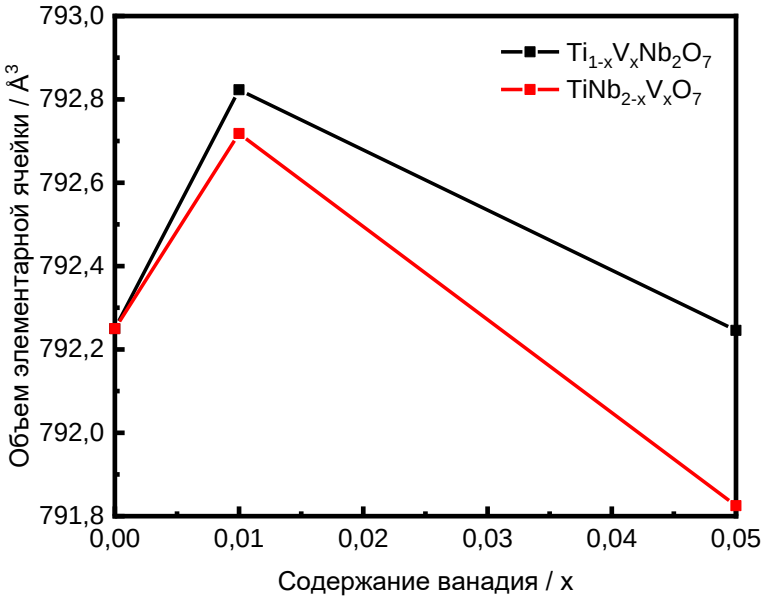


Рисунок 3.12 – Зависимость объема элементарной ячейки от содержания ванадия в $Ti_{1-x}V_xNb_2O_7$ и $TiNb_{2-x}V_xO_7$

Аналогичное явление наблюдали в работах [15, 16]. Авторы [15, 16] объясняют увеличение объема элементарной ячейки при низких содержаниях ванадия тем, что ванадий занимает междоузельные позиции. Подтверждением того, что ванадий занимает междоузлия, является обнаруженная авторами [15, 16] методом спектроскопии комбинационного рассеяния

связь V-Nb. Допирование V^{5+} в междоузельные позиции можно описать следующим квазихимическим уравнением:

$$V_2O_5 \rightarrow 2V_i^{5\bullet} + 5/2\ O_2\uparrow + 10e' \quad (3.1).$$

При больших содержаниях ванадия происходит замещение атомов Ti и Nb атомами ванадия. Поскольку ионный радиус V^{5+} (0,54 Å) меньше, чем у Ti^{4+} (0,605 Å) и Nb^{5+} (0,64 Å) [324], объем элементарной ячейки при замещении уменьшается (Рисунок 3.12). Кроме того, можно видеть, что составы $Ti_{1-x}V_xNb_2O_7$ имеют больший объем элементарной ячейки, чем у $TiNb_{2-x}V_xO_7$. Согласно уравнению (3.2), замещение четырехвалентного титана пятивалентным ванадием приводит к восстановлению Ti^{4+} или Nb^{5+} за счет компенсации заряда гетеровалентной примеси.

$$V_2O_5 \rightarrow 2\ V_{Ti}^{\bullet} + 4O_O^X + 0{,}5\ O_2\uparrow + 2e' \quad (3.2).$$

Ti^{3+} и Nb^{4+} имеют больший ионный радиус (0,67 Å и 0,68 Å соответственно [324]), что приводит к большим значениям объема элементарной ячейки $Ti_{1-x}V_xNb_2O_7$ по сравнению с $TiNb_{2-x}V_xO_7$. В случае гомовалентного замещения Nb^{5+} катионами V^{5+} компенсации заряда не происходит.

$$V_2O_5 \rightarrow 2V_{Nb}^X + 5O_O^X \quad (3.3).$$

На Рисунке 3.13 приведены ЭПР спектры образцов TNO, TNO-V1T и TNO-V1N. Спектры образцов TNO-V1T и TNO-V1N имеют сигнал с *g*-фактором, равным 1,948, близким к *g*-факторам V^{4+} (1,93–1,99) [339, 340], Ti^{3+} (1,964) [341] и Nb^{4+} (1,967) [342]. ЭПР спектр исходного образца TNO имеет сигнал с *g*-фактором 1,930, который можно отнести к кислородным вакансиям. Аналогичный сигнал со значениями *g*-фактора 1,91–1,99 обнаружили в чистом $TiNb_2O_7$ в работах [299, 343]. Из-за близких значений *g*-фактора для V^{4+}, Ti^{3+}, Nb^{4+} трудно однозначно определить, какой из металлов восстанавливается при допировании $TiNb_2O_7$ катионами V^{5+}.

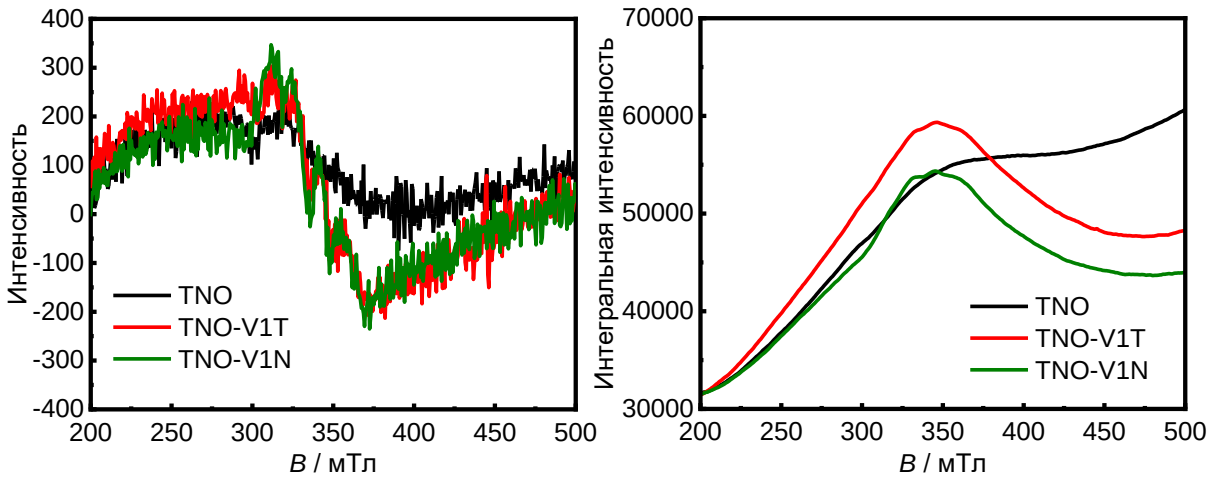


Рисунок 3.13 – ЭПР спектры образцов TNO, TNO-V1T и TNO-V1N

Интенсивности ЭПР сигналов допированных образцов TNO-V1T и TNO-V1N выше, чем у исходного TNO. Из интегральных ЭПР спектров (Рисунок 3.13) можно видеть, что у TNO-V1T сигнал выше, чем у TNO-V1N. Мольные содержания парамагнитных центров, оцененные из площади интегральных сигналов, равны 5,38% и 4,85% для TNO-V1T и TNO-V1N, соответственно. Из этого следует, что в случае допирования V^{5+} в подрешетке Ti^{4+} восстанавливается больше атомов титана или ниобия, чем в случае допирования V^{5+} в подрешетке Nb^{5+}.

В структуре $TiNb_2O_7$ есть 5 симметрически независимых октаэдрических позиций (M1–M5, Рисунок 3.14), которые занимают титан и ниобий. Согласно расчетам ТФП, в наиболее оптимальной структуре $TiNb_2O_7$ атомы титана полностью занимают позиции M5 и половину позиций M3, в то время как остальные позиции заняты атомами ниобия. Такое же упорядочение катионов предполагали в расчетах M. Catti с соавторами [72], что сходится с результатами уточнения заселенностей (Таблица 3.3) [38, 39, 57, 66, 72, 344]. В структуре $TiNb_2O_7$ октаэдры в позициях M3 и M5, расположенных в углах (3 × 3) блока, имеют большее число соседних октаэдров, которые присоединены ребрами, вследствие чего для этих позиций требуется катион с меньшей валентностью (то есть Ti^{4+}) для меньшего кулоновского отталкивания между октаэдрами, соединенных ребрами [66, 72].

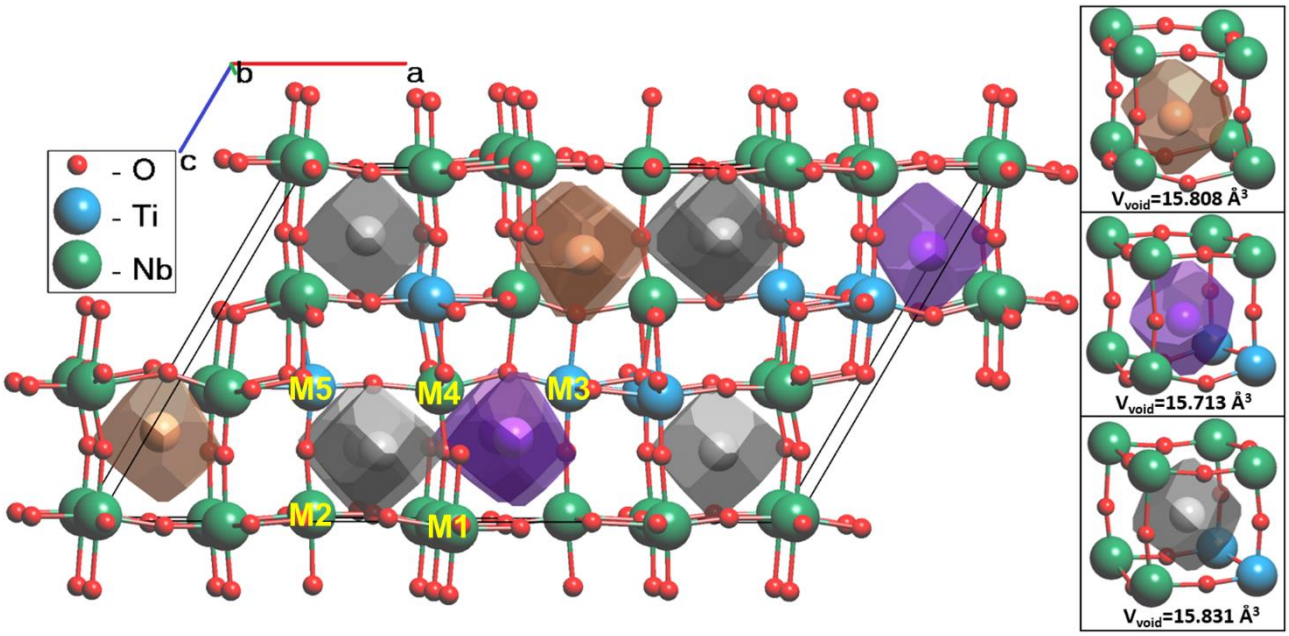


Рисунок 3.14 – Конфигурация структуры $TiNb_2O_7$ с наименьшей энергией, согласно расчетам ТФП; элементарная ячейка обозначена черной линией; окрашенными полиэдрами обозначены три типа пустот с достаточно большим объемом, чтобы вмещать атомы ванадия, выявленные методом полиэдров Вороного-Дирихле

Таблица 3.3 – Уточненные заселенности Nb^{5+} в $TiNb_2O_7$ в сравнении с литературными данными, нумерация позиций М1–М5 соответствует работам [38, 39]

Позиция	*f*(Nb), %	*f*(Nb), %	*f*(Nb), %	*f*(Nb), %	*f*(Nb), %	*f*(Nb), %
	Данная работа		[66, 344]	[38]	[72]	[39]
	Уточнение по Ритвельду [57]	Расчеты ТФП, [338]				
М1	89,6 ± 1,9	1	86	81	100	90,9
М2	79,6 ± 1,4	1	79	81	73,5	79,8
М3	68,5 ± 1,3	0,5	66	72	61,0	64,3
М4	70,4 ± 1,4	1	74	72	76,5	72,7
М5	32,2 ± 1,2	0	35	36	39,0	37,6

Для оценки энергетической выгоды катионного замещения сначала рассчитывали энергию образования катионной вакансии E_V (Таблица 3.4) в каждой неэквивалентной позиции металла в структуре $TiNb_2O_7$, затем в катионную вакансию размещали катион V^{5+} и рассчитывали энергию связывания допанта E_B. Расчеты ТФП показали, что наиболее выгодно образовать катионную вакансию в позициях М3 и М2 для подрешеток титана и ниобия соответственно.

Таблица 3.4 – Энергия образования катионной вакансии в каждой неэквивалентной позиции металла в оптимизированной структуре $TiNb_2O_7$

Позиция	E_V, эВ
Ti (M3)	-12,45
Ti (M5)	-15,02
Nb (M1)	-17,48
Nb (M2)	-14,72
Nb (M3)	-15,92
Nb (M4)	-15,81

При замещении катионом V^{5+} атома титана в позиции М3 энергия связывания допанта E_B составила 1,95 эВ. В случае замещения катионом V^{5+} атома ниобия в позиции М2 E_B составила 2,04 эВ. Положительные значения энергии связывания E_B в обоих случаях говорит о том, что катионное замещение атомами V^{5+} выгодно как в подрешетке титана, так и в подрешетке ниобия.

Методом полиэдров Вороного-Дирихле в структуре $TiNb_2O_7$ было выявлено три типа пустот (Рисунок 3.14) с объемом, превышающим средний объем полиэдра Вороного для атома ванадия (7,923 $Å^3$) в 433 неорганических тройных оксидах состава $A_xV^V{}_yO_z$, где А – любой

металл. Для оценки термодинамической выгоды в центры этих трех пустот разместили атом ванадия и рассчитали энергию связывания допанта E_B (Таблица 3.5). Несмотря на большой объем пустот, размещение атома ванадия в междоузельные позиции энергетически невыгодно. Результаты полученных расчетов необязательно говорят о невозможности размещения атомов ванадия в междоузельных позициях. Можно полагать, что при допировании $TiNb_2O_7$ катионами V^{5+} доля междоузельного ванадия достаточно мала и не превышает, по крайней мере, одного процента на формульную единицу, так как у образцов TNO-V1T и TNO-V1N с одним и тем же низким содержанием ванадия наблюдается разница в объеме элементарной ячейки (Рисунок 3.12).

Таблица 3.5 – Энергия связывания допанта E_B в междоузельных позициях в структуре $TiNb_2O_7$

Тип пустоты	Объем пустоты, Å^3	E_B, эВ
I	15,831	-0,38
II	15,808	-0,41
III	15,713	-0,33

Для энергетически стабильных конфигураций $TiNb_2O_7$, $Ti_{0,92}V_{0,08}Nb_2O_7$ и $TiNb_{1,92}V_{0,08}O_7$ методом ТФП были рассчитаны плотности электронных состояний (Рисунок 3.15). Ширина запрещенной зоны для чистого $TiNb_2O_7$ составила 2,11 эВ, что сходится со значением, рассчитанным X. Lu с соавторами (2,17 эВ) [30]. Расчеты методом ТФП, как правило, выдают меньшее значение ширины запрещенной зоны, чем экспериментальное значение, которое составляет 2,92 эВ [30]. Замещение Ti^{4+} катионами V^{5+} приводит к сокращению ширины запрещенной зоны до 1,09 эВ, в то время как замещение в подрешетке Nb^{5+} не приводит к сокращению ширины запрещенной зоны (Рисунок 3.15). В случае $Ti_{0,92}V_{0,08}Nb_2O_7$ можно наблюдать появление локализованного электронного состояния внутри запрещенной зоны. Аналогичное явление наблюдали в расчетах группы C.P. Grey с соавторами [75], которые показали, что электроны при небольших концентрациях локализуются в колонне октаэдров M5.

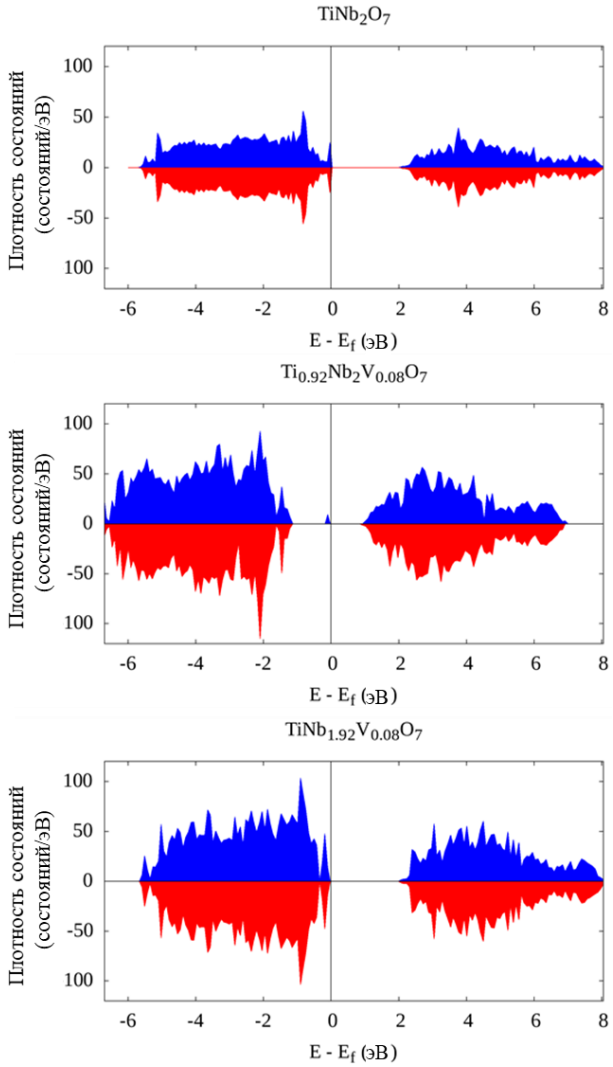


Рисунок 3.15 – Плотности электронных состояний для $TiNb_2O_7$, $Ti_{0,92}V_{0,08}Nb_2O_7$ и $TiNb_{1,92}V_{0,08}O_7$

3.2.2. Морфология

Морфологию образцов $TiNb_2O_7$, допированных V^{5+}, изучали методом СЭМ. Микрофотографии полученных образцов приведены на Рисунке 3.16. Можно видеть, что допирование V^{5+} не оказало существенного влияния на морфологию полученных продуктов. Образцы состоят из небольших округлых первичных частиц размером около 500–1000 нм, которые собраны в агломераты микронных размеров. Картирование химических элементов методом ЭДС показало однородное распределение ванадия в допированных образцах (Рисунок 3.17), что подтверждает успешное допирование $TiNb_2O_7$ атомами ванадия.

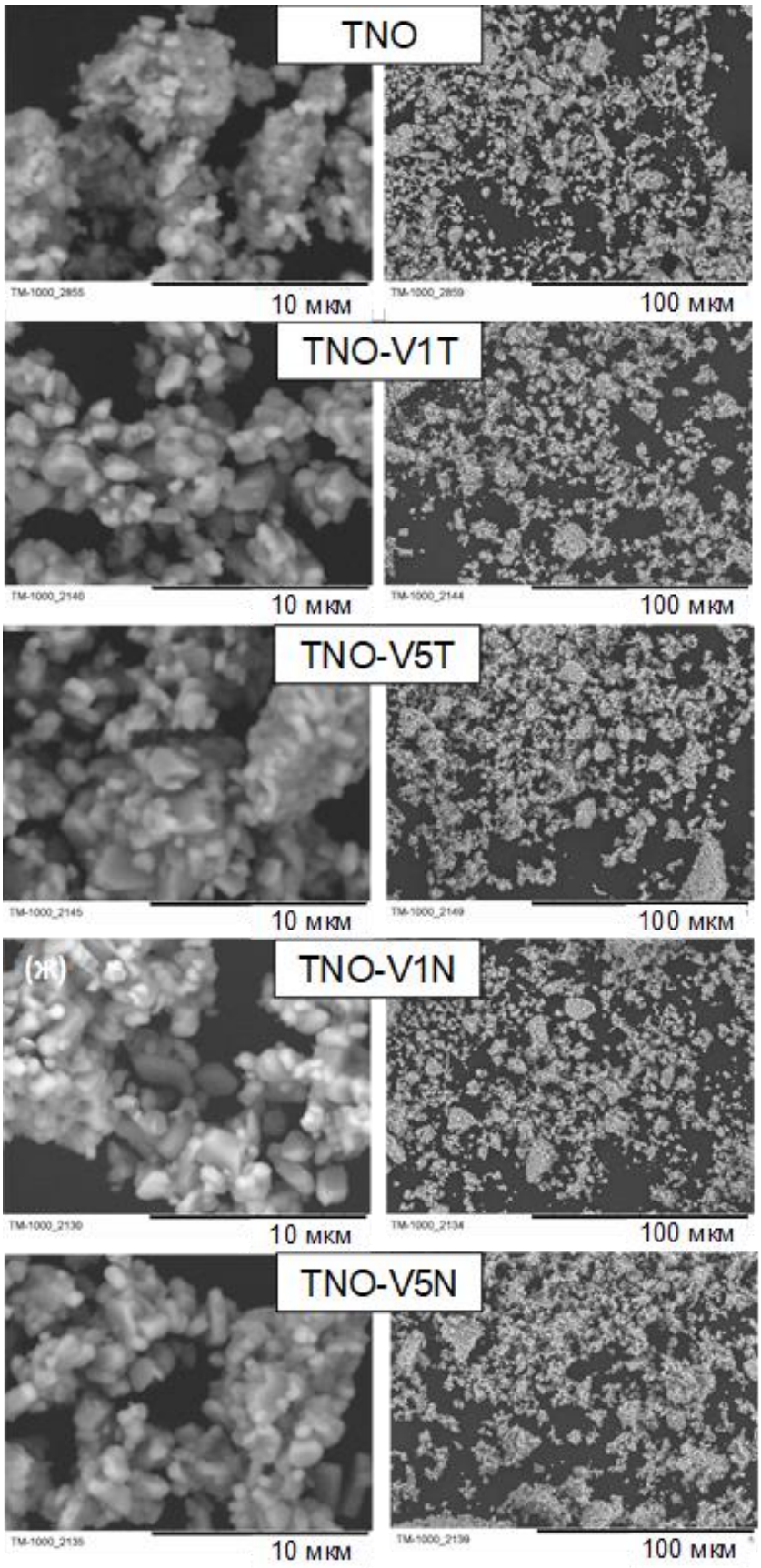


Рисунок 3.16 – Микрофотографии образцов TNO, TNO-V1T, TNO-V1N, TNO-V5T и TNO-V5N

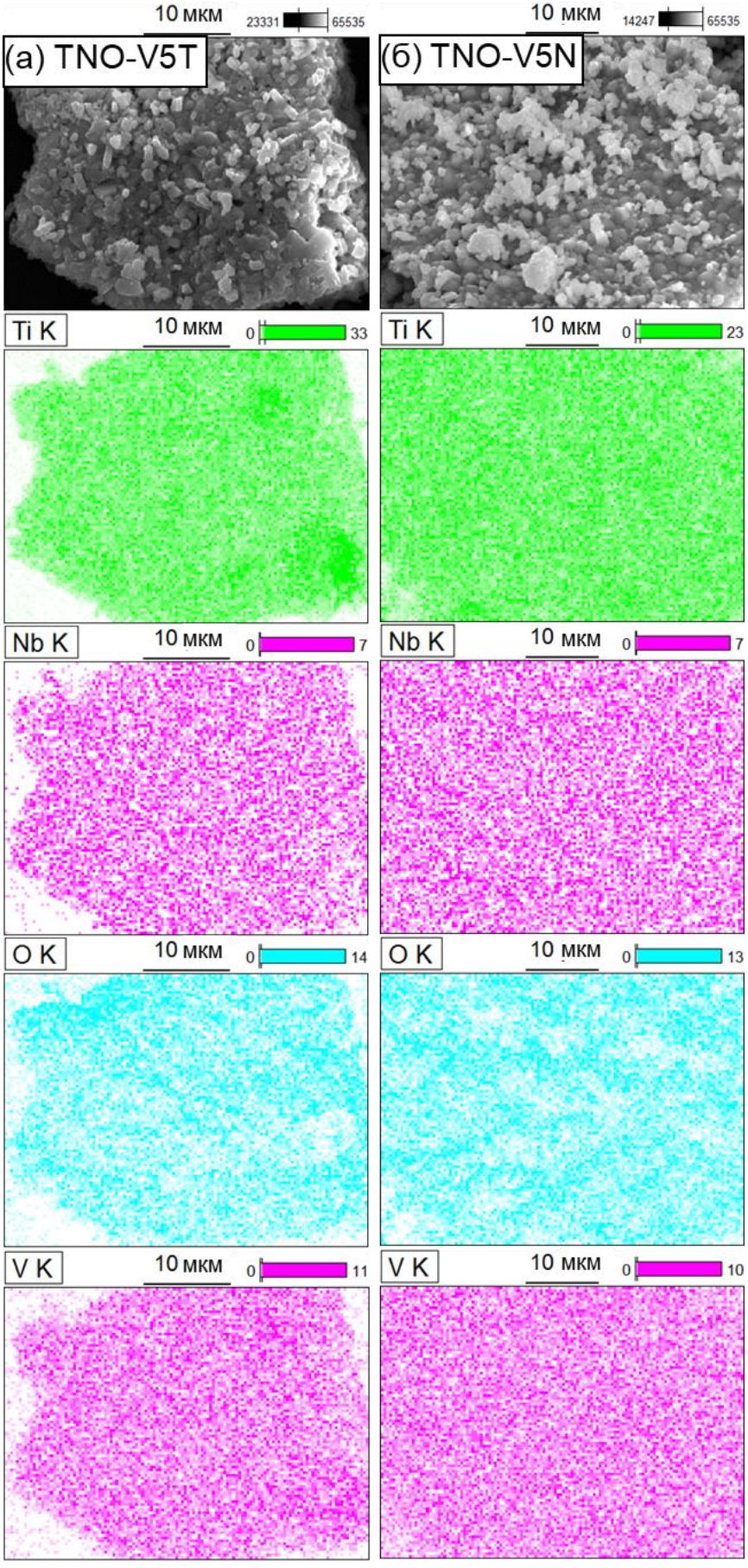


Рисунок 3.17 – Элементное распределение в образцах TNO-V5T и TNO-V5N

3.2.3. Электрохимические свойства

Электрохимические свойства образцов $Ti_{1-x}V_xNb_2O_7$ и $TiNb_{2-x}V_xO_7$ (x = 0,00; 0,01; 0,05) были исследованы в гальваностатическом режиме в диапазоне от 1,0 до 3,0 В при скоростях циклирования C/10–5C. Аналогично исходному $TiNb_2O_7$, описанному в разделе 3.1, на зарядно-разрядных кривых можно наблюдать три участка (Рисунок 3.18а). Выделяют плато при 1,6 В, где интеркаляция/деинтеркаляция лития протекает по механизму сосуществования двух фаз [53, 60]. На остальных участках кривой циклирования интеркаляция/деинтеркаляция лития протекает по механизму твердых растворов [53, 60].

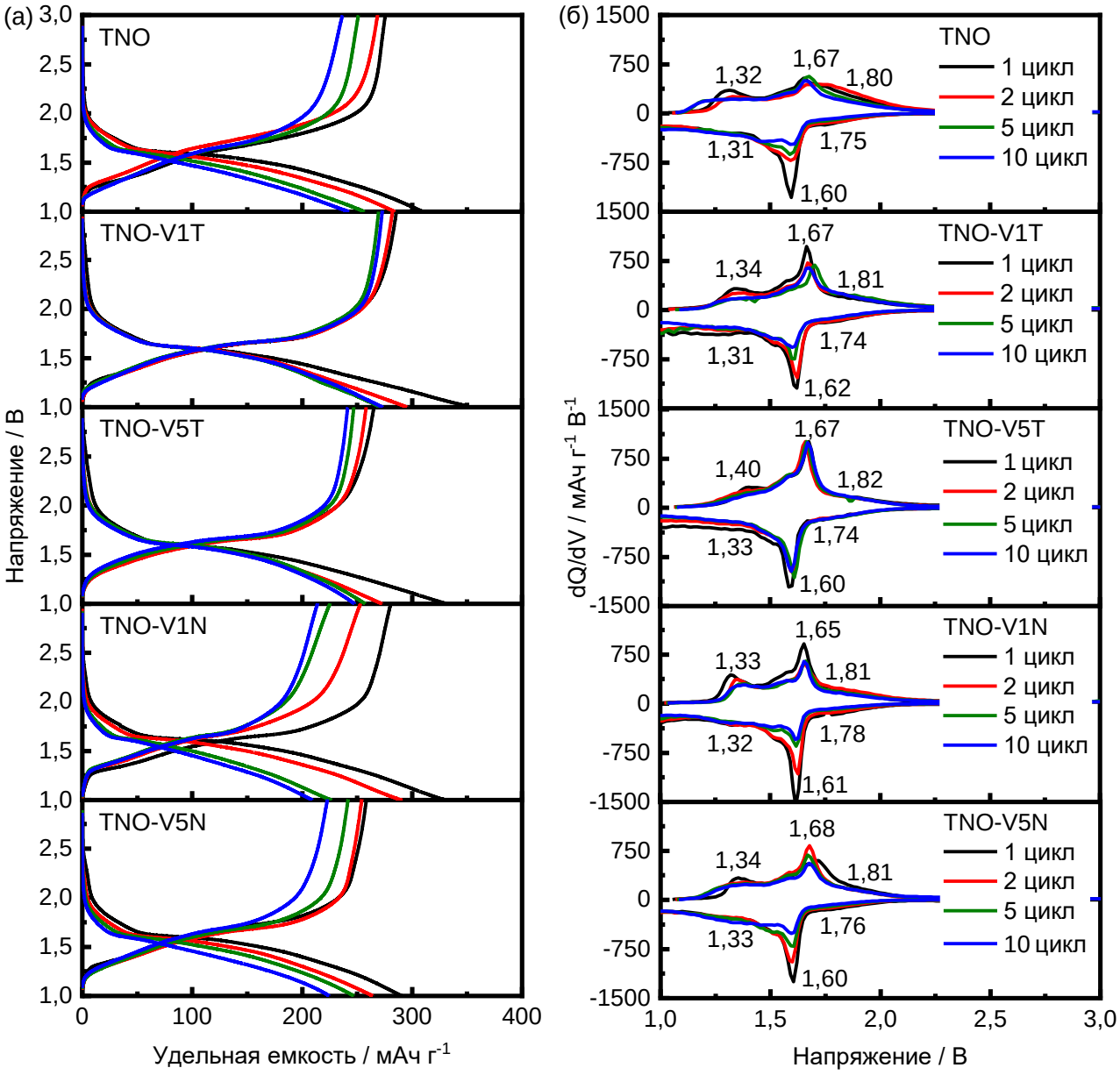


Рисунок 3.18 – Кривые циклирования (а), кривые дифференциальной емкости (б) для $Ti_{1-x}V_xNb_2O_7$ и $TiNb_{2-x}V_xO_7$ (x = 0,00; 0,01; 0,05)

Пики на дифференциальных кривых циклирования у допированных образцов более интенсивны, чем у исходного TNO, что свидетельствует об улучшенной кинетике. Образцы TNO-V1T и TNO-V1N с низким содержанием ванадия имеют меньшие значения поляризации (разницы между пиками разряда и заряда), равные 0,04–0,05 В, в то время как у остальных образцов значение поляризации составляет 0.07–0.08 В (Рисунок 3.18б). Снижение поляризации можно связать с увеличением объема элементарной ячейки, что благоприятно сказывается на диффузию лития.

На первом цикле при скорости 0,1С разрядные емкости составили 310 мАч $г^{-1}$ для TNO, 353 мАч $г^{-1}$ для TNO-V1T, 332 мАч $г^{-1}$ для TNO-V5T, 330 мАч $г^{-1}$ для TNO-V1N и 291 мАч $г^{-1}$ для TNO-V5N. Зарядные (обратимые) емкости – 276, 286, 265, 281 и 258 мАч $г^{-1}$, для TNO, TNO-V1T, TNO-V5T, TNO-V1N и TNO-V5N соответственно. Можно видеть, что для образцов $Ti_{1-x}V_xNb_2O_7$ достигается более стабильное циклирование (Рисунок 3.19а). После 50 циклов обратимая емкость составила, 244 и 221 мАч $г^{-1}$ для TNO-V1T и TNO-V5T, соответственно (Рисунок 3.19а).

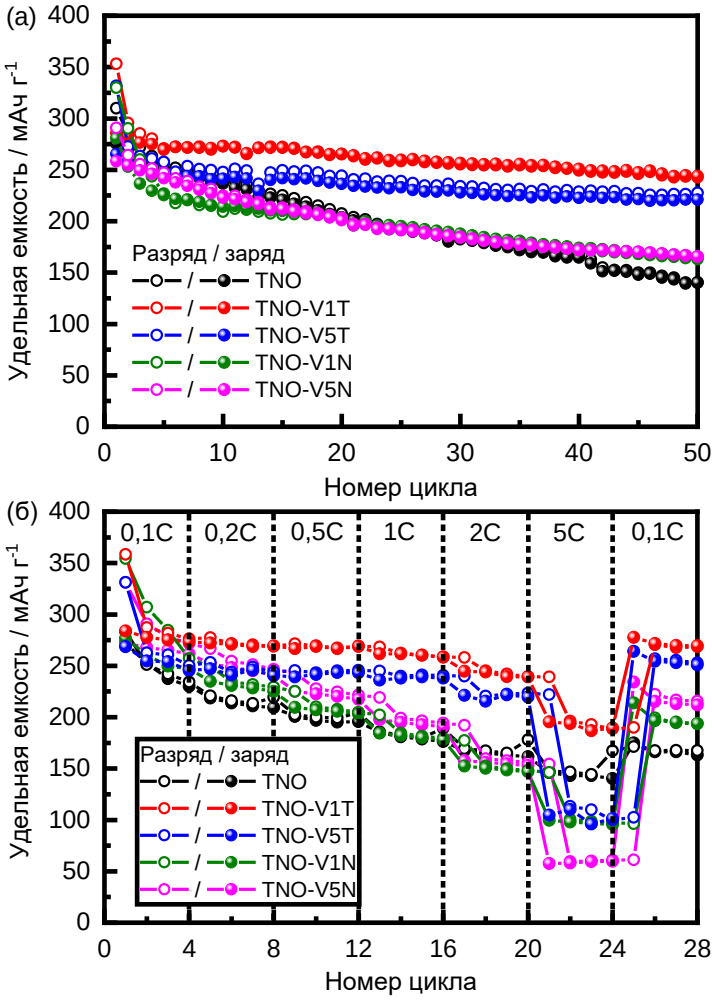


Рисунок 3.19 – Зависимости удельной емкости от номера цикла (а) и от скорости циклирования (б) для $Ti_{1-x}V_xNb_2O_7$ и $TiNb_{2-x}V_xO_7$ (x = 0,00; 0,01; 0,05)

Как было отмечено ранее, замещение Ti^{4+} на V^{5+} увеличивает электронную проводимость $TiNb_2O_7$ за счет компенсации заряда гетеровалентной примеси и сокращения ширины запрещенной зоны. Как было отмечено в литературном обзоре, при интеркаляции лития в $TiNb_2O_7$, электронная проводимость становится квазиметаллической [30, 75]. Однако при деинтеркаляции лития на внешней части частиц образуется фаза с низкой электронной проводимостью [30], что может приводить к изоляции части литированного активного компонента и уменьшению удельной емкости с каждым циклом. Следовательно, улучшение электронной проводимости в образцах $Ti_{1-x}V_xNb_2O_7$ благоприятно сказалось на их стабильность циклирования, в то время как для образцов $TiNb_{2-x}V_xO_7$ не наблюдалось заметного улучшения. В работе [15], где тоже использовали замещение Nb^{5+} на V^{5+}, стабильности циклирования не было достигнуто ни для одного из составов $TiNb_{2-x}V_xO_7$.

На Рисунке 3.19б показана зависимость удельной ёмкости от скорости циклирования для образцов $Ti_{1-x}V_xNb_2O_7$ и $TiNb_{2-x}V_xO_7$ (x = 0,00; 0,01; 0,05). При скорости 2C удельная емкость образцов TNO-V1T и TNO-V5T составила 243 и 215 мАч $г^{-1}$, что больше, чем у исходного TNO (165 мАч $г^{-1}$). В то время, как у образцов TNO-V1N и TNO-V5N не наблюдается значительного увеличения емкости (150 и 156 мАч $г^{-1}$ при скорости 2C, соответственно). При скорости 5C наибольшая емкость достигается для TNO-V1T (194 мАч $г^{-1}$). При той же скорости образец TNO-V5T с большим содержанием ванадия продемонстрировал меньшую емкость (105 мАч $г^{-1}$), что связанно с меньшим объемом элементарной ячейки и, как следствие, более затрудненной диффузией лития.

Методом GITT были рассчитаны зависимости химического коэффициента диффузии лития D_{Li+} в ходе процессов разряда и заряда для образцов $Ti_{1-x}V_xNb_2O_7$ и $TiNb_{2-x}V_xO_7$ (x = 0,01; 0,05) (Рисунок 3.20). Как и в случае чистого $TiNb_2O_7$, для всех допированных ванадием образцов можно наблюдать локальный минимум значений D_{Li+} (Рисунок 3.20б), который соответствует плато при 1,6 В отн. Li^+/Li, где интеркаляция/деинтеркаляция протекает по двухфазному механизму.

Результаты показывают, что образцы TNO-V1T и TNO-V5T имеют более высокие средние значения D_{Li+} в ходе разряда/заряда, которые равны $3,7 \times 10^{-13}$ / $3,0 \times 10^{-13}$ $см^2$ $с^{-1}$ и $3,5 \times 10^{-13}$ / $2,9 \times 10^{-13}$ $см^2$ $с^{-1}$ соответственно. В то время как образцы TNO-V1N и TNO-V5N демонстрируют меньшие значения D_{Li+}, значения которых равны $3,0 \times 10^{-13}$ / $2,8 \times 10^{-13}$ $см^2$ $с^{-1}$ и $2,9 \times 10^{-13}$ / $2,8 \times 10^{-13}$ $см^2$ $с^{-1}$ соответственно. Рассчитанные средние значения химического коэффициента диффузии лития коррелируют с результатами скоростных испытаний, представленных на Рисунке 3.19б.

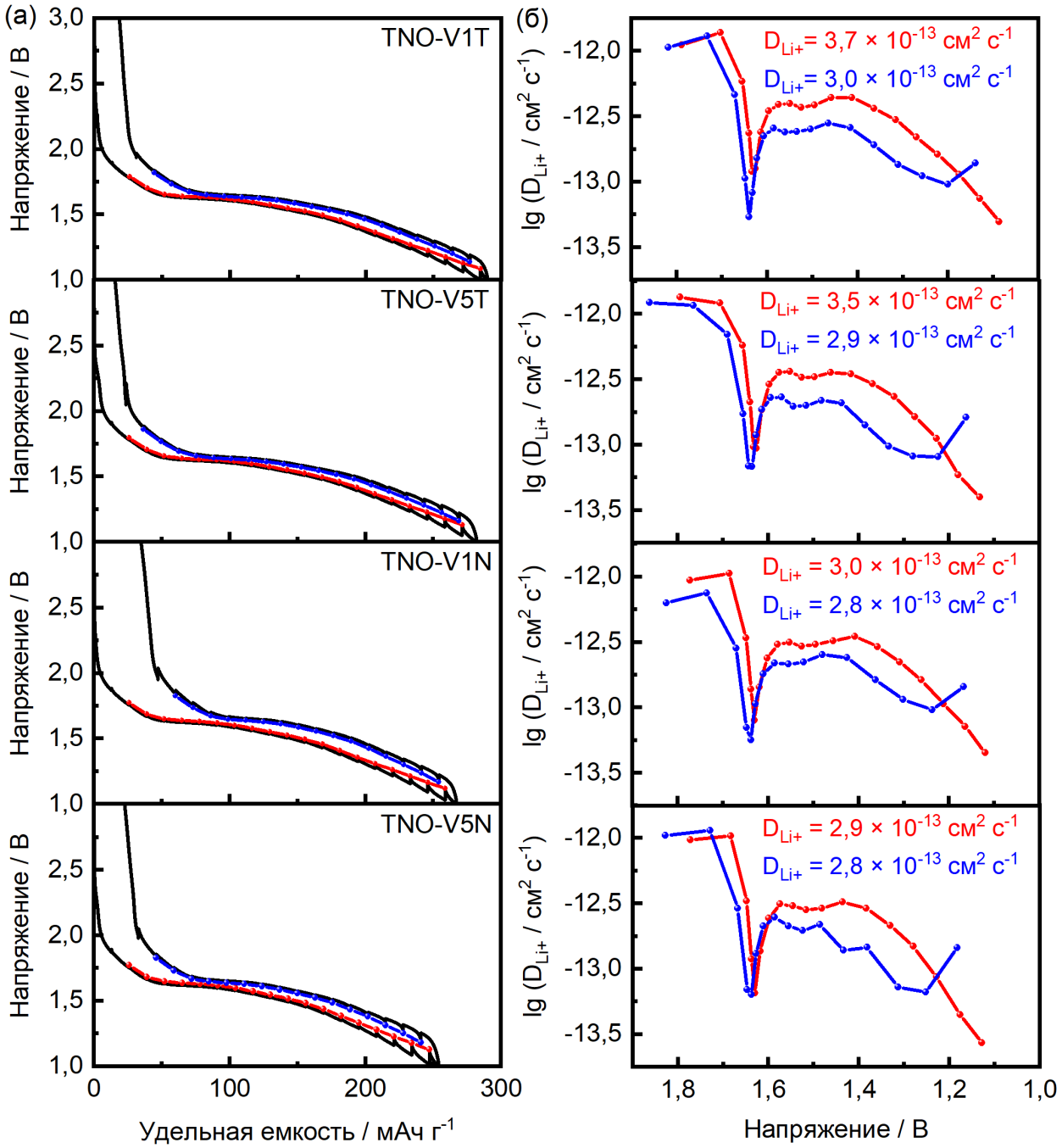


Рисунок 3.20 – Кривые GITT с равновесными кривыми циклирования (а), зависимости химического коэффициента диффузии Li^+ от напряжения (б) для TNO-V1T, TNO-V5T, TNO-V1N и TNO-V5N

3.2.4. Заключение к разделу 3.2

Таким образом, в данной работе проведено исследование влияния выбора катионной подрешетки для допирования $TiNb_2O_7$ катионами V^{5+} ($Ti_{1-x}V_xNb_2O_7$ и $TiNb_{2-x}V_xO_7$) на электрохимические свойства в литиевых полуячейках. Согласно данным РФА, образцы с меньшим содержания ванадия ($Ti_{0,99}Nb_2V_{0,01}O_7$, $TiNb_{1.99}V_{0,01}O_7$) имеют больший объем элементарной ячейки, чем у исходного $TiNb_2O_7$, несмотря на то, что V^{5+} имеет меньший ионный

радиус (0,54 Å), чем у Ti^{4+} (0,605 Å) и Nb^{5+} (0,64 Å). Рост объема элементарной ячейки связан с занятием атомами ванадия междоузельных позиций. Методом полиэдров Вороного-Дирихле в структуре $TiNb_2O_7$ были выявлены пустоты для размещения междоузельных атомов ванадия. Расчеты методом ТФП показали, что размещение атома ванадия в междоузельные позиции энергетически невыгодно, на основании чего можно полагать, что доля междоузельного ванадия достаточно мала. При этом катионное замещение атомами V^{5+} энергетически выгодно как в подрешетке титана, так и в подрешетке ниобия. Расчеты плотности электронных состояний показали, что при замещении Ti^{4+} катионами V^{5+} приводит к сокращению ширины запрещенной зоны с 2,11 до 1,09 эВ, в то время как замещение в подрешетке Nb^{5+} не приводит к заметному сокращению. Следовательно, составы $Ti_{0,99}V_{0,01}Nb_2O_7$ и $Ti_{0,95}V_{0,05}Nb_2O_7$ продемонстрировали улучшение электрохимических свойств за счет увеличенной электронной проводимости. Оптимальный состав $Ti_{0,99}V_{0,01}Nb_2O_7$ продемонстрировал удельную емкость 194 мАч $г^{-1}$ при скорости циклирования 5C за счет увеличения электронной проводимости путем компенсации заряда гетеровалентной примеси и за счет увеличения объема элементарной ячейки, которое облегчает диффузию лития.

3.3. Структура и электрохимические свойства $Fe_yTi_{2-2y}Nb_{10+y}O_{29}$

3.3.1. Синтез, кристаллическая и локальная структура

В данной работе серия составов $Fe_yTi_{2-2y}Nb_{10+y}O_{29}$ (y = 0,0; 0,4; 0,5; 0,6; 1,0) была получена механически стимулированным твердофазным методом синтеза [345], аналогично $TiNb_2O_7$, описанному в разделе 3.1. Поскольку при замещении двух атомов Ti^{4+} на Fe^{3+} и Nb^{5+} соблюдается электронейтральность, то увеличения электронной проводимости за счет возникновения электронных дефектов (электронов или дырок) не ожидается, поэтому полученные образцы $Fe_yTi_{2-2y}Nb_{10+y}O_{29}$ подвергали диспергированию с углеродом П277 в соотношении 95:5 в планетарной мельнице для получения композиционных материалов с углеродом.

На Рисунке 3.21а-д представлены дифрактограммы полученных образцов $Fe_yTi_{2-2y}Nb_{10+y}O_{29}$ (y = 0,0; 0,4; 0,5; 0,6; 1,0; далее именуемые как TNO29, FTNO4, FTNO5, FTNO6 и FNO соответственно). Все дифрактограммы проиндексированы в моноклинной сингонии с ПГС *A*2/*m* (PDF №72-159) [37]. Полученные образцы являются однофазными, на дифрактограммах отсутствуют рефлексы примесных фаз. Структура *m*-$Ti_2Nb_{10}O_{29}$ отличается от структуры $TiNb_2O_7$ тем, что она построена из блоков $(3 \times 4)_\infty$ (Рисунок 3.21е) [37]. Уточненные параметры элементарной ячейки представлены в Таблице 3.6. Можно видеть, что с увеличением содержания железа в $Fe_yTi_{2-2y}Nb_{10+y}O_{29}$ линейно растет объем элементарной ячейки (Рисунок 3.21е), что связанно с большим ионным радиусом Fe^{3+} в высокоспиновом состоянии (ВС) (0,645 Å) и Nb^{5+} (0,64 Å) по сравнению с Ti^{4+} (0,605 Å) [324]. Аналогичное явление наблюдали J. Zheng с соавторами [256].

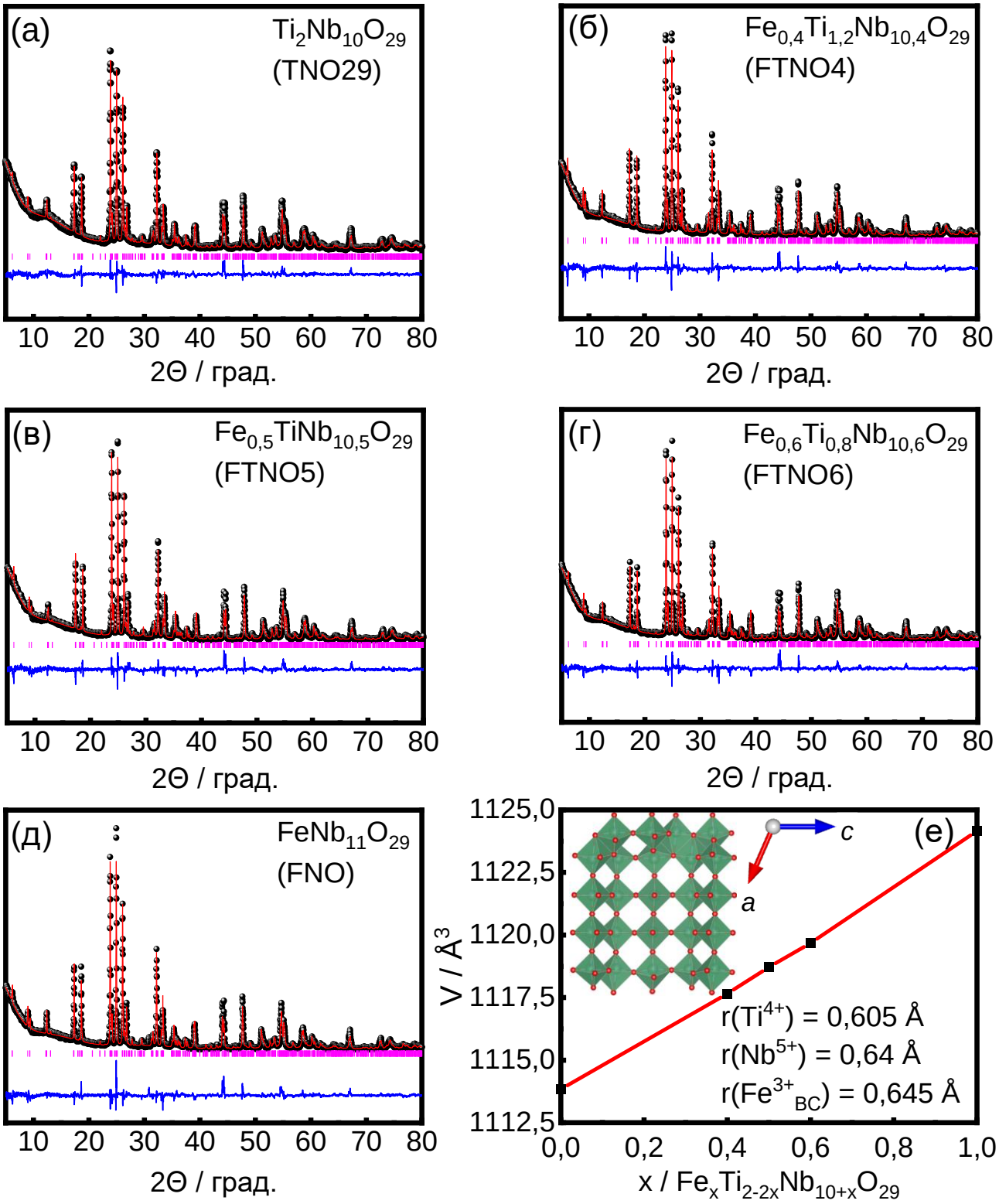


Рисунок 3.21 – Дифрактограммы $Fe_yTi_{2-2y}Nb_{10+y}O_{29}$ (y = 0,0; 0,4; 0,5; 0,6; 1,0), уточненные методом Ритвельда (а-д), зависимость объема элементарной ячейки $Fe_xTi_{2-2x}Nb_{10+x}O_{29}$ от содержания железа (е)

Таблица 3.6 – Уточненные параметры элементарной ячейки образцов $Fe_yTi_{2-2y}Nb_{10+y}O_{29}$ (y = 0,0; 0,4; 0,5; 0,6; 1,0)

Образец	*a*, Å	*b*, Å	*c*, Å	*β*, °	*V*, Å^3	R_{wp}, %	χ^2
TNO29	15,5024(7)	3,80551(13)	20,5196(7)	113,057(3)	1113,84(9)	6,75	3,860
FTNO4	15,5226(7)	3,80943(13)	20,5416(7)	113,055(3)	1117,65(9)	9,89	3,882
FTNO5	15,5283(7)	3,81044(13)	20,5481(8)	113,055(3)	1118,72(10)	9,83	3,830
FTNO6	15,5344(6)	3,81146(12)	20,5520(7)	113,054(3)	1119,67(9)	9,35	3,404
FNO	15,5584(6)	3,81664(12)	20,5735(7)	113,047(3)	1124,16(9)	10,26	4,254

Для подтверждения допирования железом и определения электронного состояния ионов Fe, образцы $Fe_yTi_{2-2y}Nb_{10+y}O_{29}$ (y = 0,4; 0,5; 0,6; 1,0) исследовали методом мессбауэровской спектроскопии (Рисунок 3.22).

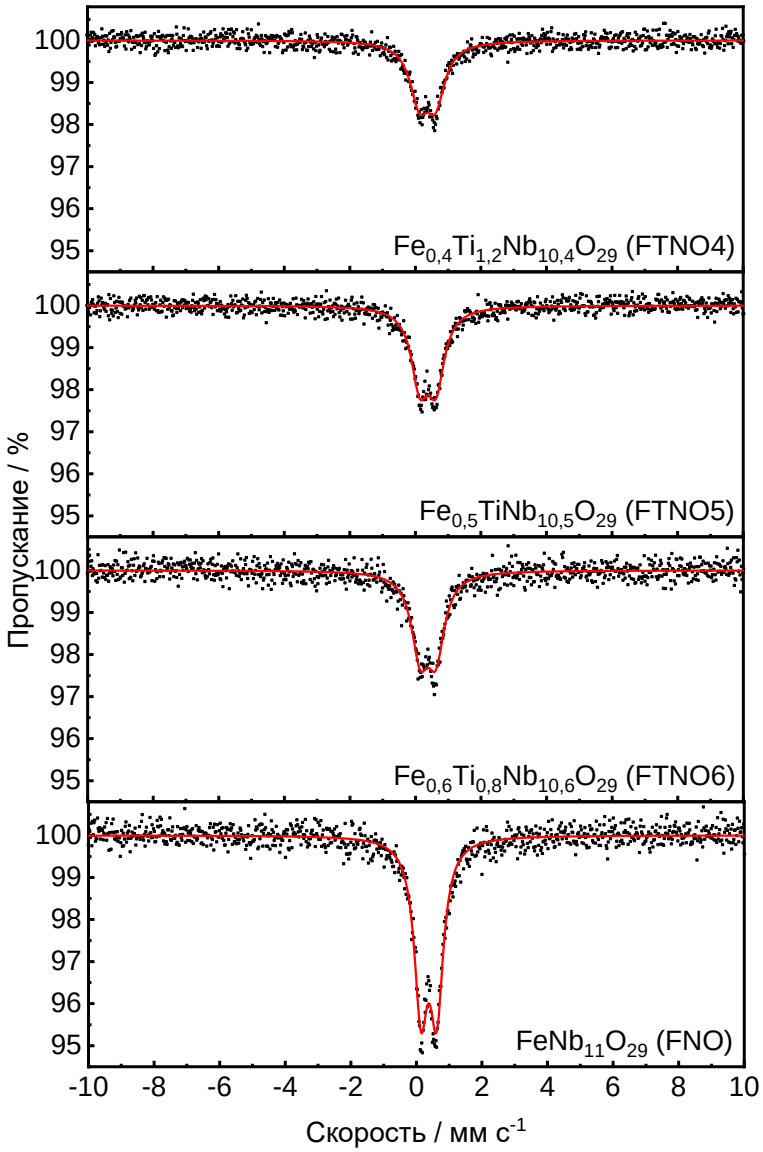


Рисунок 3.22 – Мессбауэровские спектры железосодержащих образцов $Fe_yTi_{2-2y}Nb_{10+y}O_{29}$

Мессбауэровские спектры аппроксимируются одиночным дублетом со схожими значениями изомерного сдвига порядка ~0,38 мм $с^{-1}$ (Таблица 3.7), который можно отнести к ионам Fe^{3+} в октаэдрическом окружении, что согласуется с работой [346]. Значения квадрупольного расщепления между собой схожи и близки к 0,48 мм $с^{-1}$, что указывает на отсутствие значительных искажений октаэдров FeO_6 при постепенном увеличении содержания железа. В мессбауэровских спектрах не было обнаружено дополнительных секстетов, характерных для примесей оксидов железа [347, 348].

Таблица 3.7 – Параметры мессбауэровских спектров для образцов $Fe_yTi_{2-2y}Nb_{10+y}O_{29}$: изомерный сдвиг (*IS*), квадрупольное расщепление (QS) и ширина сигнала

Образец	*IS*, мм $с^{-1}$	*QS*, мм $с^{-1}$	ширина, мм $с^{-1}$
FTNO4	0,369	0,498	0,69
FTNO5	0,383	0,494	0,63
FTNO6	0,381	0,482	0,64
FNO	0,379	0,479	0,50

3.3.2. Морфология

Морфологию измельченных с углеродом образцов $Fe_yTi_{2-2y}Nb_{10+y}O_{29}$/C изучали методом СЭМ. Микрофотографии полученных образцов приведены на Рисунке 3.23. Можно видеть, что допирование Fe^{3+} не оказало существенного влияния на морфологию полученных продуктов. Образцы состоят из небольших округлых первичных частиц размером около 500–1000 нм, которые собраны в агломераты микронных размеров.

Гранулометрический анализ полученных образцов показал, что все образцы $Fe_yTi_{2-2y}Nb_{10+y}O_{29}$/C имеют одинаковое распределение частиц по размеру (0,6–30 мкм) со средним размером частиц порядка 2,8–3,7 мкм (Рисунок 3.23e).

Картирование химических элементов методом ЭДС выявило однородное распределение железа в чистых образцах $Fe_yTi_{2-2y}Nb_{10+y}O_{29}$ (Рисунок 3.24), что подтверждает успешное допирование $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ атомами железа.

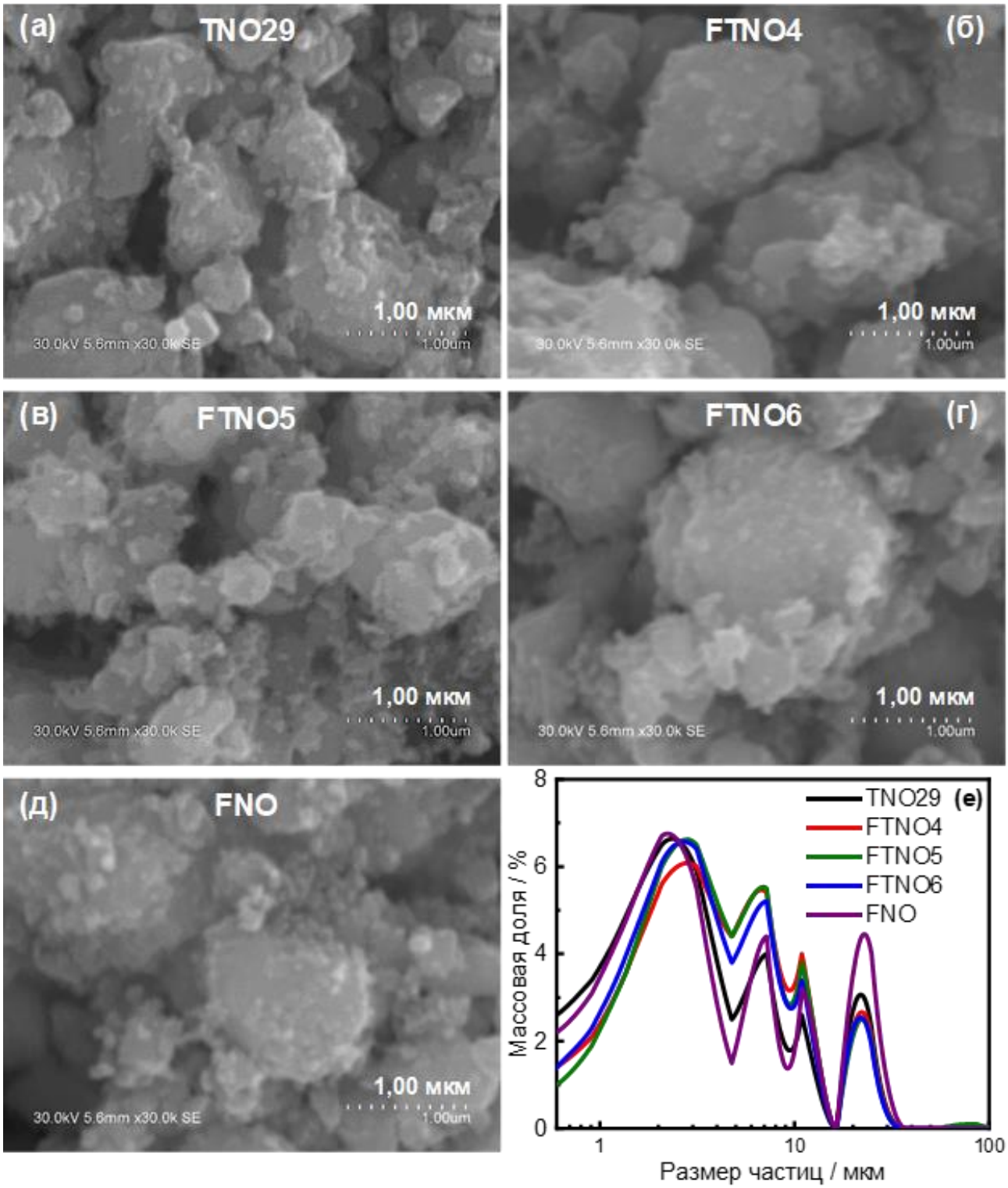


Рисунок 3.23 – Микрофотографии образцов (а-д) и распределения частиц по размеру (е) для образцов TNO29, FTNO4, FTNO5, FTNO6 и FNO

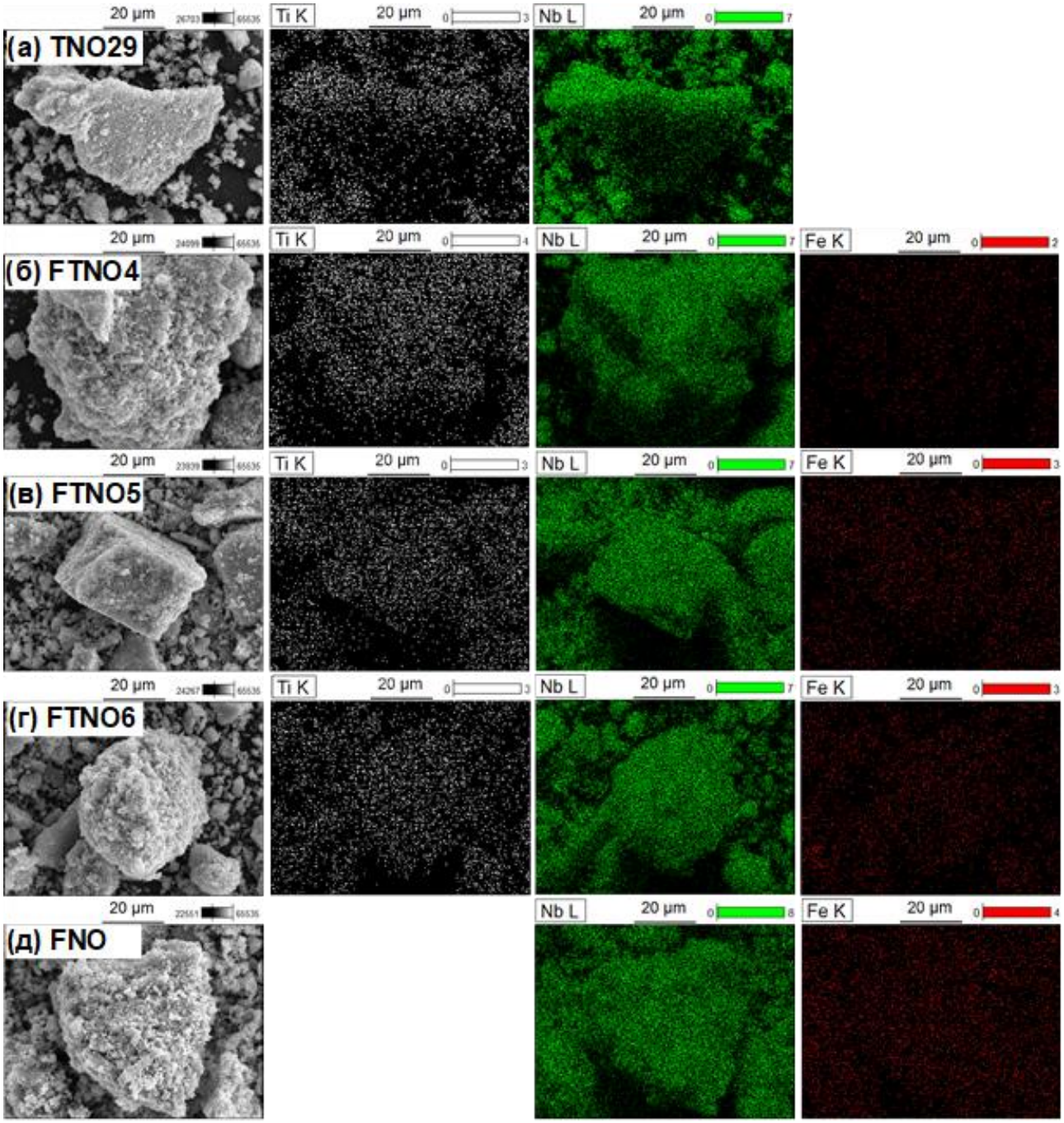


Рисунок 3.24 – Элементное распределение в образцах TNO29, FTNO4, FTNO5, FTNO6 и FNO

3.3.3. Электрохимические свойства

Электрохимические свойства образцов $Fe_yTi_{2-2y}Nb_{10+y}O_{29}/C$ (y = 0,0; 0,4; 0,5; 0,6; 1,0) были исследованы в гальваностатическом режиме в диапазоне от 1,0 до 3,0 В при скоростях циклирования C/10–20C. Аналогично исходному $TiNb_2O_7$, описанному в разделе 3.1, на зарядно-разрядных кривых можно наблюдать три участка (Рисунок 3.25а). Выделяют область плато при 1,6 В, где интеркаляция/деинтеркаляция лития протекает по двухфазному механизму [41, 256, 258]. На остальных участках кривой циклирования интеркаляция/деинтеркаляция лития протекает по механизму твердых растворов [41, 256, 258].

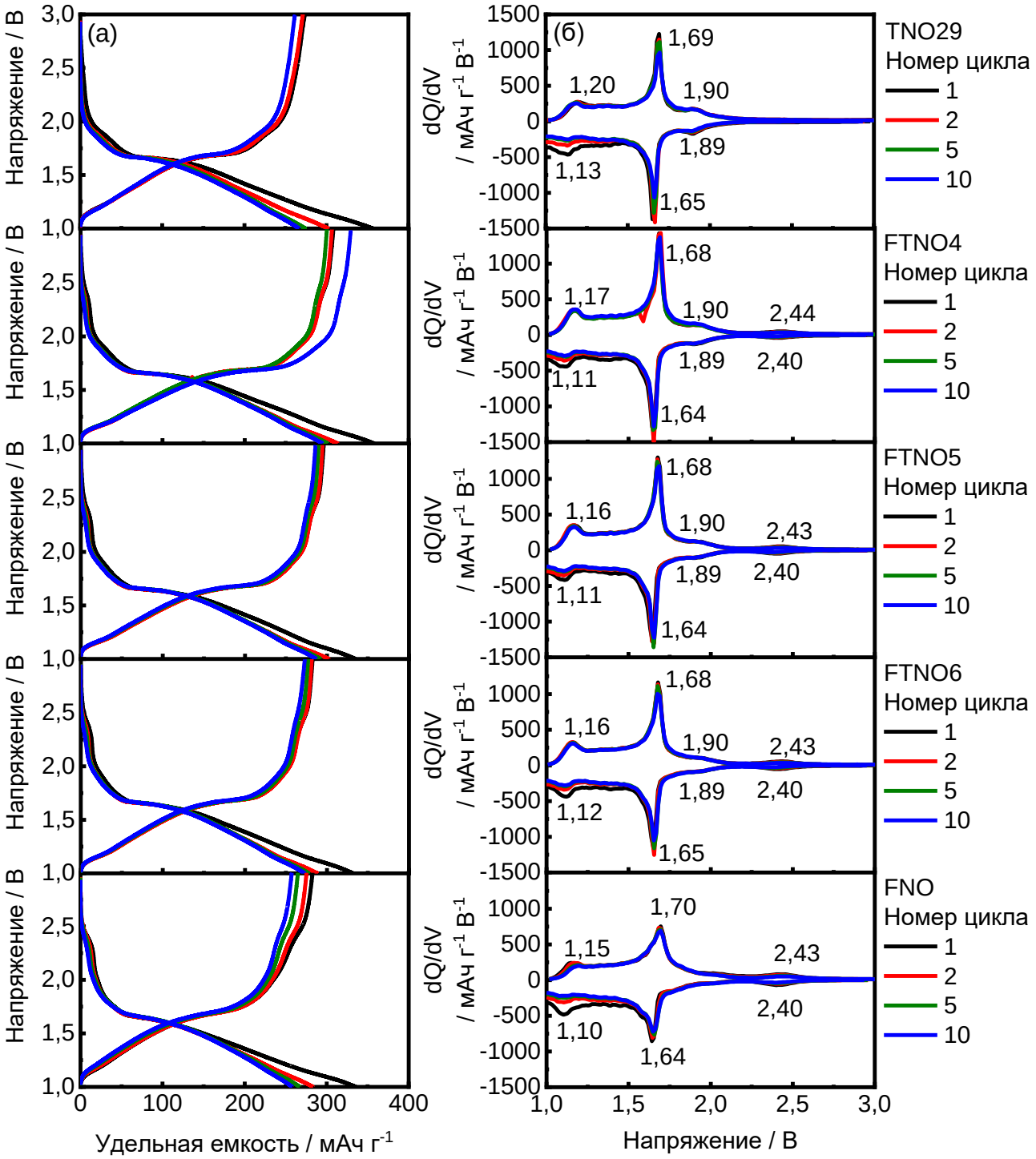


Рисунок 3.25 – Кривые циклирования (а), кривые дифференциальной емкости (б) для образцов $Fe_yTi_{2-2y}Nb_{10+y}O_{29}/C$ (y = 0,0; 0,4; 0,5; 0,6; 1,0)

На дифференциальных кривых циклирования, помимо характерных для смешанных оксидов титана и ниобия пиков Ti^{4+}/Ti^{3+} (1,89/1,90 В), Nb^{5+}/Nb^{4+} (1,65/1,69 В) и Nb^{4+}/Nb^{3+} (1,13/1,20 В) [41], можно видеть появление дополнительного небольшого пика при 2,40–2,44 В, характерного для окислительно-восстановительной пары Fe^{3+}/Fe^{2+} (Рисунок 3.25б) [256]. С увеличением содержания железа, пик Fe^{3+}/Fe^{2+} растет, а пик Ti^{4+}/Ti^{3+} уменьшается вплоть до исчезновения.

На Рисунке 3.26а представлены зависимости удельной емкости образцов $Fe_yTi_{2-2y}Nb_{10+y}O_{29}/C$ (y = 0,0; 0,4; 0,5; 0,6; 1,0) от номера цикла при скорости циклирования 0,1C. Все образцы проявили примерно одинаковую удельную емкость и стабильность при циклировании. На первом цикле при скорости 0,1C зарядные (обратимые) емкости составили 274 мАч $г^{-1}$ для TNO29, 308 мАч $г^{-1}$ для FTNO4, 296 мАч $г^{-1}$ для FTNO5, 283 мАч $г^{-1}$ для FTNO6 и 282 мАч $г^{-1}$ для FNO. После 50 циклов все образцы сохранили около 80% емкости, также, как и композит $TiNb_2O_7/C$, описанный в разделе 3.1.

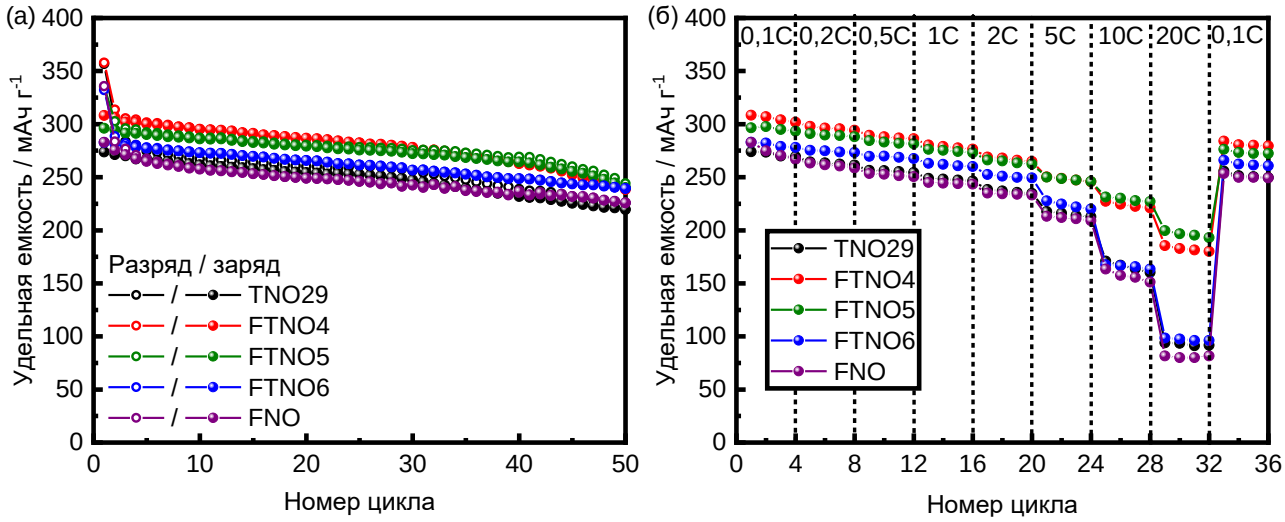


Рисунок 3.26 – Зависимости удельной емкости от номера цикла (а) и от скорости циклирования (б) для образцов $Fe_yTi_{2-2y}Nb_{10+y}O_{29}/C$ (y = 0,0; 0,4; 0,5; 0,6; 1,0)

С увеличением скорости циклирования, начинает проявляться разница между образцами (Рисунок 3.26б). Образцы TNO29 и FNO демонстрируют практически идентичные удельные емкости, например, при скорости 5C они составили 216 и 212 мАч $г^{-1}$ соответственно. Оба этих композита, $Ti_2Nb_{10}O_{29}/C$ и $FeNb_{11}O_{29}/C$, превосходят $TiNb_2O_7/C$ (168 мАч $г^{-1}$ при скорости 5C), описанный в разделе 3.1 и полученный в тех же условиях. При более высоких скоростях циклирования 10C и 20C, образец TNO29 демонстрирует удельную емкость 167 и 93 мАч $г^{-1}$ соответственно, а образец FNO – 157 и 80 мАч $г^{-1}$ соответственно. Образец FTNO6 демонстрирует удельные емкости чуть выше, чем TNO29 и FNO, при скоростях циклирования 0.1–5C, а при более высоких скоростях, удельные емкости становятся близкими к TNO29 и FNO (167 и 98 мАч $г^{-1}$ соответственно). При скоростях циклирования 5C, 10C и 20C среди образцов наибольшие удельные емкости демонстрируют образцы FTNO4 (249, 224 и 183 мАч $г^{-1}$ соответственно) и FTNO5 (249, 230 и 197 мАч $г^{-1}$ соответственно).

Методом GITT были рассчитаны зависимости химического коэффициента диффузии лития D_{Li+} в ходе процессов разряда и заряда для образцов $Fe_yTi_{2-2y}Nb_{10+y}O_{29}$/C (y = 0,0; 0,4; 0,5; 0,6; 1,0) (Рисунок 3.27).

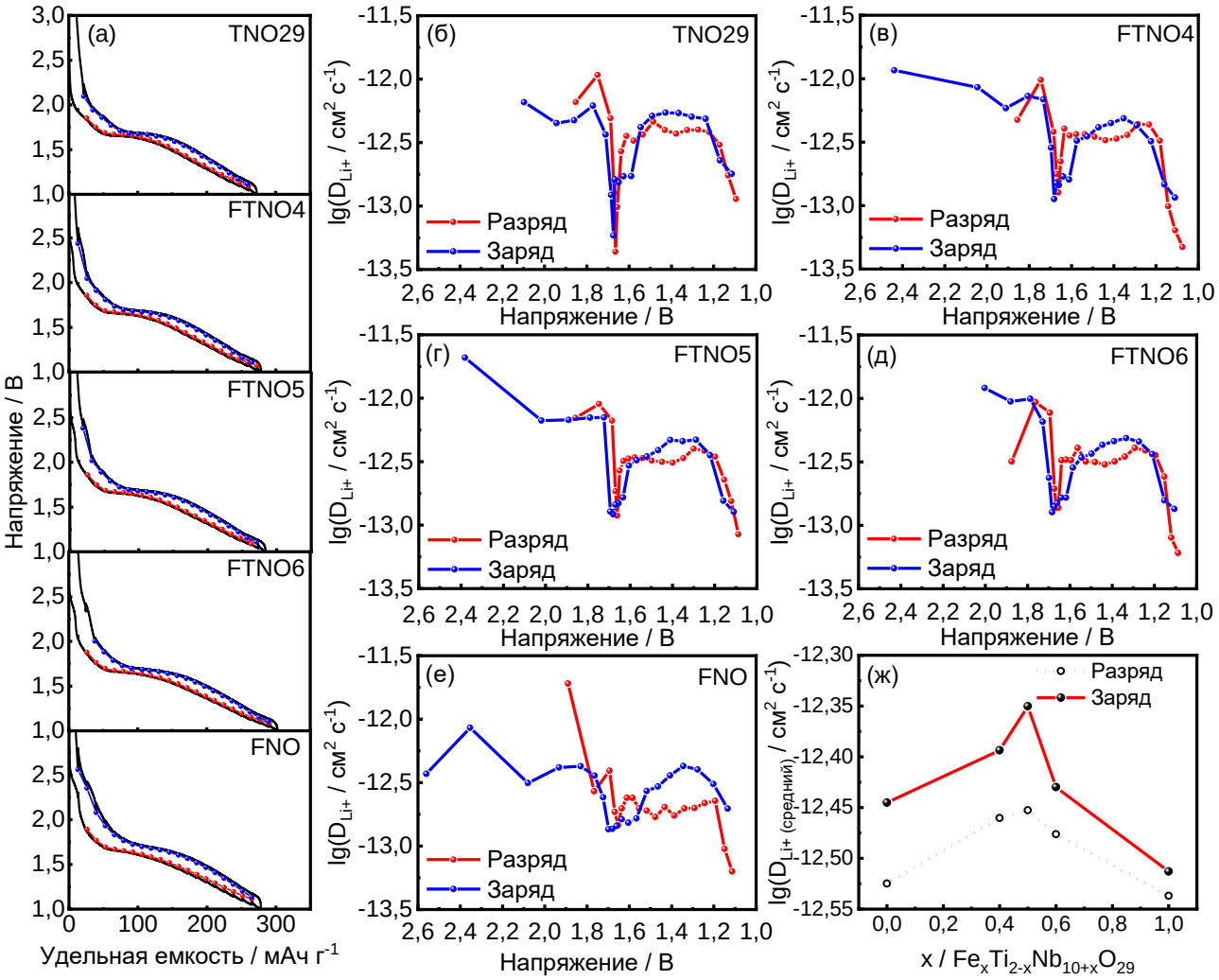


Рисунок 3.27 – Кривые GITT с равновесными кривыми циклирования (а), зависимости химического коэффициента диффузии Li^+ от напряжения для TNO29 (б), FTNO4 (в), FTNO5 (г), FTNO6 (д) и FNO (е), зависимость среднего значения D_{Li+} от содержания железа (ж)

Для всех образцов можно наблюдать локальный минимум D_{Li+}, который соответствует плато при 1,67 В, характерный для двухфазного механизма интеркаляции лития. Образцы, содержащие титан, имеют более выраженную разницу между значениями D_{Li+} для плато при 1,67 В и для однофазной области при 1,5–1,2 В. В то время как для образца FNO эта разница менее значительна, так же, как в других работах [314, 349]. Следует отметить некоторые зависимости в серии образцов $Fe_yTi_{2-2y}Nb_{10+y}O_{29}$/C, которые показаны на Рисунке 3.28. С увеличением содержания железа, значение D_{Li+} для плато при 1,67 В растет в то время, как для области 1,5–1,2 В оно снижается. Образец FTNO5 представляет собой компромисс между этими двумя

корреляциями, поэтому этот образец имеет наибольшее среднее значение D_{Li+}, которое равно 3,5 × 10^{-13}/4,5 × 10^{-13} см^2 с$^{-1}$ для разряда/заряда (Рисунок 3.27ж). Образцы FTNO4 и FTNO6 имеют чуть меньшие средние значения D_{Li+} (3,5 × 10^{-13}/4,0 × 10^{-13} см^2 с$^{-1}$ и 3,3 × 10^{-13}/3,7 × 10^{-13} см^2 с$^{-1}$ соответственно), чем FTNO5, а образцы TNO29 и FNO имеют наименьшие средние значения D_{Li+} (3,0 × 10^{-13}/3,6 × 10^{-13} см^2 с$^{-1}$ и 2,9 × 10^{-13}/3,1 × 10^{-13} см^2 с$^{-1}$ соответственно). Рассчитанные средние значения химического коэффициента диффузии лития коррелируют с результатами скоростных испытаний, представленных на Рисунке 3.26б.

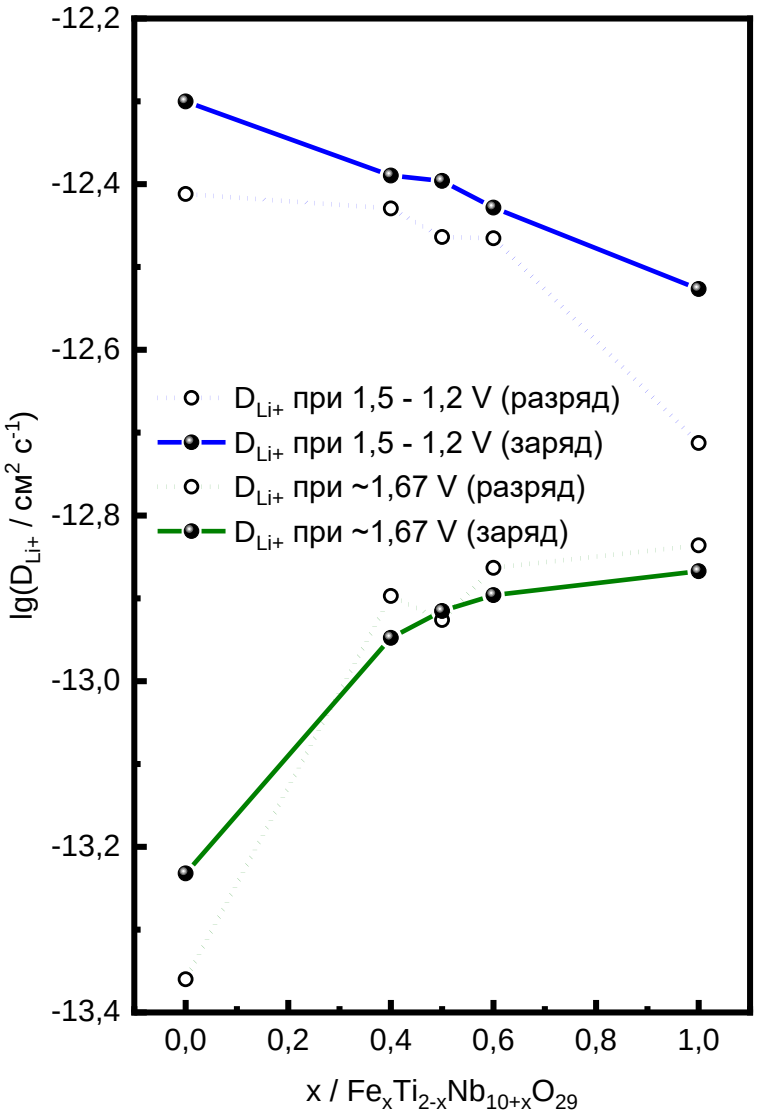


Рисунок 3.28 – Зависимости химического коэффициента диффузии лития в области плато при 1,67 В и в области при 1,5–1,2 В от содержания железа

3.3.4. Анализ путей миграции лития

Методом валентных усилий связи проводили моделирование диффузии ионов лития в структуре $Fe_yTi_{2-2y}Nb_{10+y}O_{29}$. В структуре было выявлено 7 симметрически неэквивалентных

позиций (i1–i7, Рисунок 3.29а) с локальным минимумом энергии, которые могут быть возможными позициями Li.

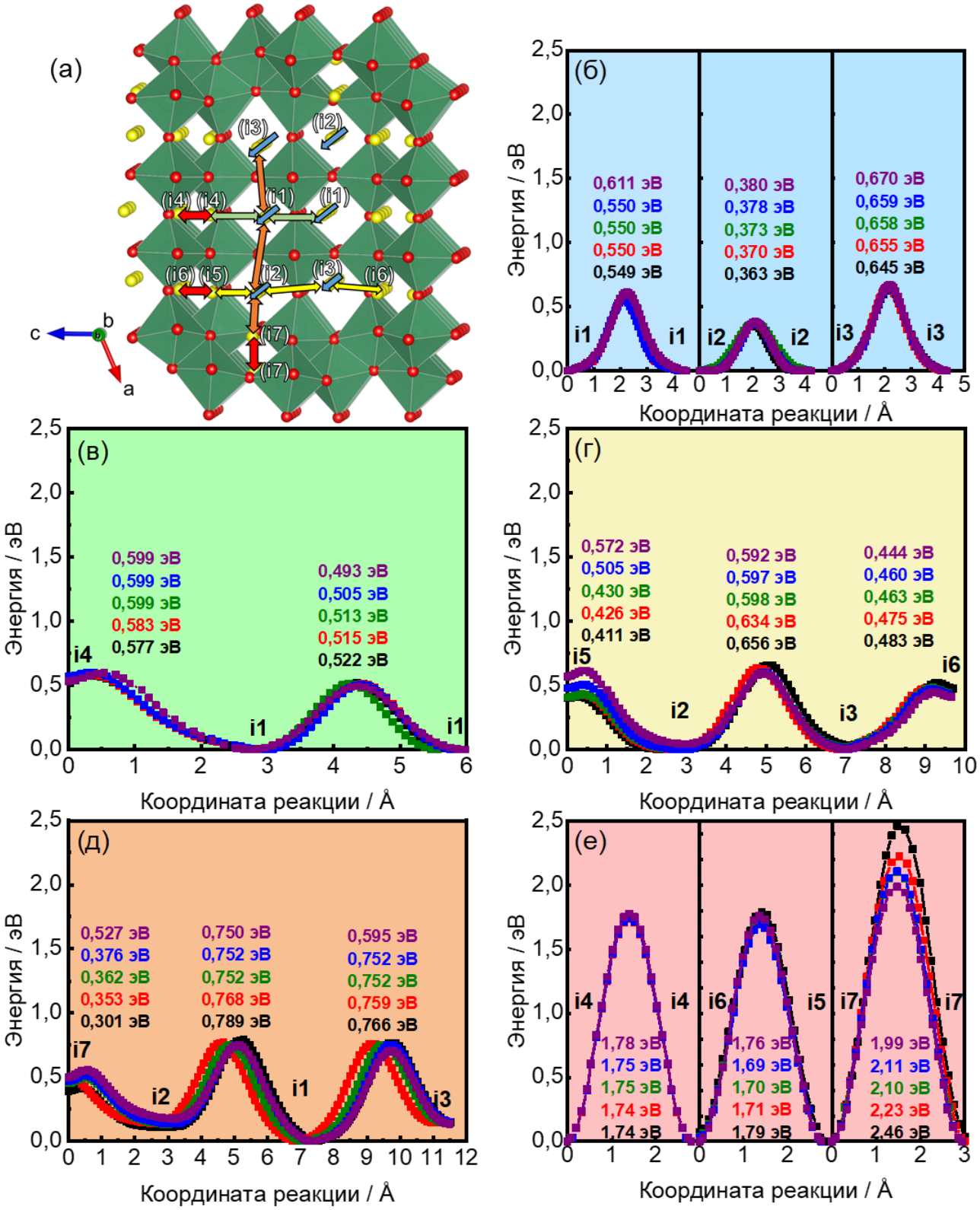


Рисунок 3.29 – Пути миграции лития в структуре $Fe_yTi_{2-2y}Nb_{10+y}O_{29}$ (а), активационные барьеры миграции лития вдоль оси *b* (б), перпендикулярно оси *b* внутри блока 3 × 4 (в-д) и через плоскости кристаллографического сдвига (е)

Позиции i4–i7 расположены в позициях с квадратнопирамидальным окружением. Аналогичные позиции были обнаружены методом нейтронной дифракции в литированных *o*-$FeNb_{11}O_{29}$ [350] и $TiNb_2O_7$ [72]. Позиции i1–i3, в свою очередь, расположены вблизи к перовскитным пустотам, аналогично как в структуре $TiNb_2O_7$ (Рисунок 3.5), что отличается от данных нейтронной дифракции [72, 350]. Согласно данным нейтронной дифракции [72, 350], литий размещается в окнах с квадратным окружением. В расчетах, в свою очередь, эти позиции являются переходными состояниями. Это несоответствие можно объяснить менее точным, но быстрым расчетным методом [328, 329]. Следует отметить, что структура $Fe_yTi_{2-2y}Nb_{10+y}O_{29}$ является разупорядоченной [66, 350, 351], и для более точных расчетов методами ТФП требуется длительная оптимизация структуры. Несмотря на перечисленные несоответствия, рассчитанные барьеры миграции лития (Рисунок 3.29б-е) качественно сходятся с расчетами для других фаз Уодсли-Рота ($TiNb_2O_7$ [75], $Nb_{12}WO_{33}$ [106]. Диффузия ионов лития в фазах Уодсли-Рота преимущественно одномерная и направлена вдоль туннелей между октаэдрами. Только пути миграции вдоль туннелей формируют перколяционную сеть и обеспечивают дальнодействующую диффузию (обозначены синими стрелками в Рисунке 3.29а). Помимо этого, возможна кросстуннельная диффузия (пути обозначены оранжевыми, желтыми и зелеными стрелками в Рисунке 3.29а), тогда как диффузия между блоками затруднена (пути обозначены красными стрелками в Рисунке 3.29а) из-за огромного кулоновского отталкивания октаэдров, соединенных ребрами [75, 106].

Для дальнодействующей диффузии лития в структуре $Fe_yTi_{2-2y}Nb_{10+y}O_{29}$ важны пути миграции вдоль оси *b*. С увеличением содержания железа барьеры миграции этих путей немного растут (Рисунок 3.29б), из-за чего коэффициент диффузии лития для однофазной области 1,5–1,2 В уменьшается (Рисунок 3.28). Следует отметить, что рассчитанные барьеры миграции лития вдоль оси *b* для $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ (0,363–0,645 эВ) чуть меньше, чем для $TiNb_2O_7$ (0,665–0,796 эВ, Рисунок 3.5б), что коррелирует со значениями удельной емкости при скорости 5C (216 и 168 мАч $г^{-1}$ для $Ti_2Nb_{10}O_{29}$/C и $TiNb_2O_7$/C соответственно). Расчеты A. Van der Ven с соавторами [64] для PNb_9O_{25} показали, что в двухфазных плато ионы лития меняют позиции внутри блока. Для такого структурного превращения важна диффузия, перпендикулярная оси *b*. Как видно на Рисунке 3.29в-д, некоторые барьеры миграции (а именно для путей i1–i1, i2–i3, i3–i6, i2–i1 и i1–i3) с увеличением содержания железа уменьшаются, из-за чего коэффициент диффузии для плато при 1,67 В растет (Рисунок 3.28).

3.3.5. Заключение к разделу 3.3

В данной работе проведено исследование электрохимических свойств ряда составов $Fe_xTi_{2-2x}Nb_{10+x}O_{29}$ в литиевых полуячейках. Образцы были получены методом механически

стимулированного твердофазного синтеза. Отсутствие примесных фаз в образцах было подтверждено методами РФА, мессбауэровской спектроскопией и ЭДС. Результаты РФА выявили линейную зависимость объема элементарной ячейки от содержания железа, что связано с большим ионным радиусом Fe^{3+}_{BC} (0,645 Å) и Nb^{5+} (0,64 Å) по сравнению с Ti^{4+} (0,605 Å). Результаты гальваностатического прерывистого титрования показали, что с увеличением содержания железа значение химического коэффициента диффузии лития D_{Li+} в области плато при 1,67 В растет в то время, как в области 1,5–1,2 В оно снижается. Анализ путей миграции лития в структуре $Fe_yTi_{2-2y}Nb_{10+y}O_{29}$ показал, что с увеличением содержания железа растут барьеры миграции лития для перколирующих путей вдоль оси *b*, что коррелирует со снижением значения D_{Li+} для области 1,5–1,2 В. При этом уменьшаются барьеры миграции лития для некоторых неперколирующих путей, перпендикулярных оси *b*, что облегчает структурные превращения, которые происходят в области плато при 1,67 В, и увеличивает коэффициент диффузии в этом плато. Состав $Fe_{0,5}TiNb_{10,5}O_{29}$ представляет собой компромисс между этими двумя корреляциями, поэтому этот образец имеет наибольшее среднее значение D_{Li+} ($3{,}53 \times 10^{-13}$/$4{,}46 \times 10^{-13}$ $см^2\ с^{-1}$ для разряда/заряда) среди остальных составов. Следовательно, оптимальный состав $Fe_{0,5}TiNb_{10,5}O_{29}$ продемонстрировал удельную емкость 249, 230 и 197 мАч $г^{-1}$ при скоростях циклирования 5C, 10C и 20C соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты и выводы

1. Разработана методика механически стимулированного твердофазного синтеза $TiNb_2O_7$ $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ и $FeNb_{11}O_{29}$, который отличается от традиционного твердофазного синтеза уменьшенной длительностью отжига (4 часа вместо 12–24 часов).

2. Разработан способ получения композиционных анодных материалов $TiNb_2O_7$/C, $Ti_2Nb_{10}O_{29}$/C и $FeNb_{11}O_{29}$/C путем диспергирования чистого продукта с углеродной сажей в планетарной шаровой мельнице для оптимизации морфологии и проводящих свойств за счет создания углеродной матрицы. Показано, что механическая обработка готового $TiNb_2O_7$ с углеродом благоприятно сказывается на стабильности циклирования и диффузии лития. Композит $TiNb_2O_7$/C проявляет лучшие свойства, чем исходный $TiNb_2O_7$ (161 против 143 мАч $г^{-1}$ при скорости циклирования 5C) за счет проводящей углеродной матрицы.

3. Исследовано влияние выбора катионной подрешетки для допирования $TiNb_2O_7$ катионами V^{5+} ($Ti_{1-x}V_xNb_2O_7$ и $TiNb_{2-x}V_xO_7$) на электрохимические свойства в литиевых полуячейках. Показано, что улучшение электрохимических свойств достигается только для образцов состава $Ti_{1-x}V_xNb_2O_7$ благодаря увеличению электронной проводимости за счет компенсации заряда гетеровалентной примеси. $Ti_{0,99}V_{0,01}Nb_2O_7$ оптимальный состава продемонстрировал удельную емкость 194 мАч $г^{-1}$ при скорости циклирования 5C.

4. Методом полиэдров Вороного-Дирихле в структуре $TiNb_2O_7$ выявлены пустоты для размещения междоузельных атомов ванадия. Расчеты методом ТФП показали, что размещение атомов ванадия в междоузельные позиции энергетически невыгодно, на основании чего можно полагать, что доля междоузельного ванадия достаточно мала. При этом катионное замещение атомами V^{5+} энергетически выгодно как в подрешетке титана, так и в подрешетке ниобия. Показано, что замещение Ti^{4+} катионами V^{5+} приводит к сокращению ширины запрещенной зоны с 2,11 до 1,09 эВ, в то время как замещение в подрешетке Nb^{5+} не приводит к ее заметному сокращению.

5. Исследована зависимость электрохимических свойств ряда составов $Fe_yTi_{2-2y}Nb_{10+y}O_{29}$ от содержания железа. Результаты гальваностатического прерывистого титрования показали, что с увеличением содержания железа значение химического коэффициента диффузии лития D_{Li+} для плато при 1,67 В растет, в то время как для области 1,5–1,2 В оно снижается. Состав $Fe_{0,5}TiNb_{10,5}O_{29}$ является оптимальным, его удельная емкость составляет 249, 230 и 197 мАч $г^{-1}$ при скоростях циклирования 5C, 10C и 20C, соответственно.

6. Анализ путей миграции лития в структуре $Fe_xTi_{2-2x}Nb_{10+x}O_{29}$ показал, что с увеличением содержания железа растут барьеры миграции лития для перколирующих путей вдоль оси *b*, что

коррелирует со снижением значения D_{Li+} для однофазной области. При этом уменьшаются барьеры миграции лития для некоторых неперколирующих путей, перпендикулярных оси b, что облегчает структурные превращения в области двухфазного плато при 1,67 В и увеличивает коэффициент диффузии для этого плато.

Перспективы дальнейшей разработки темы

Дальнейшие работы могут быть направлены на оптимизацию стабильности циклирования исследованных в настоящей работе соединений. Полученные в настоящей диссертационной работе сведения об оптимальных допированных составах $Ti_{0,99}V_{0,01}Nb_2O_7$ и $Fe_{0,5}TiNb_{10,5}O_{29}$ могут быть распространены и на другие методы синтеза.

Для разработки прототипов ЛИА с исследованными в настоящей диссертационной работе анодными материалами рекомендуется подбор и оптимизация катодного материала и электролита.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ЛИА – литий-ионный аккумулятор

SEI – твердоэлектролитная интерфаза

ХИТ – химический источник тока

ПГС – пространственная группа симметрии

XANES – спектроскопия поглощения рентгеновских лучей вблизи области краевой структуры

РФА – рентгенофазовый анализ

ЭДС – энергодисперсионная спектроскопия

GITT – гальваностатическое прерывистое титрование

ТФП – теория функционала плотности

ОКР – область когерентного рассеяния

TNO – $TiNb_2O_7$

TNO-BM – измельченный $TiNb_2O_7$

TNO/C – композит $TiNb_2O_7$/C

TNO-V1T – $Ti_{0,99}V_{0,01}Nb_2O_7$

TNO-V5T – $Ti_{0,95}V_{0,05}Nb_2O_7$

TNO-V1N – $TiNb_{1,99}V_{0,01}O_7$

TNO-V5N – $TiNb_{1,95}V_{0,05}O_7$

TNO29 – $Ti_2Nb_{10}O_{29}$

FTNO4 – $Fe_{0,4}Ti_{1,2}Nb_{10,4}O_{29}$

FTNO5 – $Fe_{0,5}TiNb_{10,5}O_{29}$

FTNO6 – $Fe_{0,6}Ti_{0,8}Nb_{10,6}O_{29}$

FNO – $FeNb_{11}O_{29}$

ВС – высокоспиновое состояние

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rockström, J. A roadmap for rapid decarbonization / J. Rockström, O. Gaffney, J. Rogelj, M. Meinshausen, N. Nakicenovic, H.J. Schellnhuber // Science. – 2017. – V. 355. – № 6331. – P. 1269-1271.

2. Scrosati, B. Lithium batteries: Status, prospects and future / B. Scrosati, J. Garche // J. Power Sources. – 2010. – V. 195. – № 9. – P. 2419-2430.

3. Li, M. 30 Years of Lithium-Ion Batteries / M. Li, J. Lu, Z. Chen, K. Amine // Adv. Mater. – 2018. – V. 30. – № 33. – P. 1800561.

4. An, S.J. The state of understanding of the lithium-ion-battery graphite solid electrolyte interphase (SEI) and its relationship to formation cycling / S.J. An, J. Li, C. Daniel, D. Mohanty, S. Nagpure, D.L. Wood // Carbon. – 2016. – V. 105. – P. 52-76.

5. Li, S. Fast charging anode materials for lithium-ion batteries: current status and perspectives / S. Li, K. Wang, G. Zhang, S. Li, Y. Xu, X. Zhang, X. Zhang, S. Zheng, X. Sun, Y. Ma // Adv. Funct. Mater. – 2022. – V. 32. – № 23. – P. 2200796.

6. Chen, Z. $Li_4Ti_5O_{12}$ Anode: Structural Design from Material to Electrode and the Construction of Energy Storage Devices / Z. Chen, H. Li, L. Wu, X. Lu, X. Zhang // Chem. Rec. – 2018. – V. 18. – № 3. – P. 350-380.

7. Han, J.-T. New Anode Framework for Rechargeable Lithium Batteries / J.-T. Han, Y.-H. Huang, J.B. Goodenough // Chem. Mater. – 2011. – V. 23. – № 8. – P. 2027-2029.

8. Griffith, K.J. Titanium Niobium Oxide: From Discovery to Application in Fast-Charging Lithium-Ion Batteries / K.J. Griffith, Y. Harada, S. Egusa, R.M. Ribas, R.S. Monteiro, R.B. Von Dreele, A.K. Cheetham, R.J. Cava, C.P. Grey, J.B. Goodenough // Chem. Mater. – 2020. – V. 33. – № 1. – P. 4-18.

9. Hu, L. $Ti_2Nb_{2x}O_{4+5x}$ anode materials for lithium-ion batteries: a comprehensive review / L. Hu, L. Luo, L. Tang, C. Lin, R. Li, Y. Chen // J. Mater. Chem. A. – 2018. – V. 6. – № 21. – P. 9799-9815.

10. Zhu, S. Nb-Based Mixed Oxides As Anodes for Metal-Ion Capacitors: Progress, Challenge, and Perspective / S. Zhu, C. Cheng, D. Wu, Y. Yan, L. Qin, L. Hou, C. Yuan // Energy Fuels. – 2022. – V. 36. – № 19. – P. 11760-11776.

11. Zhou, C.-A. Low-strain titanium-based oxide electrodes for electrochemical energy storage devices: design, modification and application / C.-A. Zhou, Z.J. Yao, X.H. Xia, X.L. Wang, C.D. Gu, J.P. Tu // Mater. Today Nano. – 2020. – V. 11. – P. 100085.

12. Wang, H. Micro/nanostructured $TiNb_2O_7$-related electrode materials for high-performance electrochemical energy storage: recent advances and future prospects / H. Wang, R. Qian, Y. Cheng, H.-H. Wu, X. Wu, K. Pand, Q. Zhang // J. Mater. Chem. A. – 2020. – V. 8. – № 36. – P. 18425-18463.

13. Zhao, Z. Titanium niobium oxides ($TiNb_2O_7$): Design, fabrication and application in energy storage devices / Z. Zhao, Z. Xue, Q. Xiong, Y. Zhang, X. Hu, H. Chi, H. Qin, Y. Yuan, H. Ni // Sustain. Mater. Technol. – 2021. – V. 30. – P. e00357.

14. Yang, Y. Wadsley–Roth Crystallographic Shear Structure Niobium-Based Oxides: Promising Anode Materials for High-Safety Lithium-Ion Batteries / Y. Yang, J. Zhao // Adv. Sci. – 2021. –V. 8. – № 12. – P. 2004855.

15. Wen, X. Enhanced Electrochemical Properties of Vanadium-Doped Titanium Niobate as a New Anode Material for Lithium-Ion Batteries / X. Wen, C. Ma, C. Du, J. Liu, X. Zhang, D. Qu, Z. Tang, // Electrochim. Acta. – 2015. – V. 186. – P. 58-63.

16. Liu, K. Interstitial and Substitutional V^{5+}-Doped $TiNb_2O_7$ Microspheres: A Novel Doping Way to Achieve High-Performance Electrodes / K. Liu, J.-A. Wang, J. Yang, D. Zhao, P. Chen, J. Man, X. Yu, Z. Wen, J. Sun // Chem. Eng. J. – 2021. – V. 407. – P. 127190.

17. Lv, Z. Cation mixing in Wadsley-Roth phase anode of lithium-ion battery improves cycling stability and fast Li^+ storage / Z. Lv, H. Zhu, W. Meng, L. Wei, Y. Yang, Y. Zhang, M. Ye, C.C. Li // Appl. Phys. Rev. – 2021. – V. 8. – № 3. – P. 031404.

18. Таганова, А.А. Герметичные химические источники тока: Элементы и аккумуляторы. Оборудование для испытаний и эксплуатации / А.А. Таганова, Ю.И. Бубнов, С.Б. Орлов. – СПб.: ХИМИЗДАТ, 2005. – 264 с.

19. Ярославцев, А.Б. Электродные материалы для литий-ионных аккумуляторов / А.Б. Ярославцев, Т.Л. Кулова, А.М. Скундин // Успехи химии. – 2015. – Т. 84. – № 8. – С. 826-852.

20. Julien, C. Lithium batteries / C. Julien, A. Mauger, A. Vijh, K. Zaghib. – Cham.: Springer, 2016. – 619 p.

21. Yang, X. Electrochemical Techniques in Battery Research: A Tutorial for Nonelectrochemists / X. Yang, A.L. Rogach // Adv. Energy Mater. – 2019. – V. 9. – № 25. – P. 1900747.

22. ГОСТ ИСО 12405-4–2019 Электрические дорожные транспортные средства. Требования к испытаниям для литий-ионных тяговых батарей и систем. Часть 4. Испытания для оценки рабочих характеристик. – М. Стандартинформ, 2019. - 77 с.

23. Borah, R. On battery materials and methods / R. Borah, F.R. Hughson, J. Johnston, T. Nann // Materials Today Advances. – 2020. – V. 6. – P. 100046.

24. ГОСТ Р МЭК 62660-1–2020 Аккумуляторы литий-ионные для электрических дорожных транспортных средств. Часть 1. Испытания по определению рабочих характеристик. – М. Стандартинформ, 2020. - 32 с.

25. Dong, C. Recent progress and perspectives of defective oxide anode materials for advanced lithium ion battery / C. Dong, W. Dong, X. Lin, Y. Zhao, R. Li, F. Huang // EnergyChem. – 2020. – V. 2. – № 6. – P. 100045.

26. Nzereogu, P.U. Anode materials for lithium-ion batteries: A review / P.U. Nzereogu, A.D. Omah, F.I. Ezema, E.I. Iwuoha, A.C. Nwanya // Apll. Surf. Sci. Adv. – 2022. – V. 9. – P. 100233.

27. Wang, R. “Fast-Charging” Anode Materials for LithiumIon Batteries from Perspective of Ion Diffusion in Crystal Structure / R. Wang, L. Wang, R. Liu, X. Li, Y. Wu, F. Ran // ACS Nano. – 2024. – V. 18. – № 4. – P. 2611-2648.

28. Drozhzhin, O.A. Revisited $Ti_2Nb_2O_9$ as an Anode Material for Advanced Li-Ion Batteries / O.A. Drozhzhin, V.V. Grigoryev, A.M. Alekseeva, R.R. Samigullin, D.A. Aksyonov, O.V. Boytsova, D. Chernyshov, V.V. Shapovalov, A.A. Guda, A.V. Soldatov, K.J. Stevenson, A.M. Abakumov, E.V. Antipov // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2021. – V. 13. – № 47. – P. 56366-56374.

29. Fröschl, T. High surface area crystalline titanium dioxide: potential and limits in electrochemical energy storage and catalysis / T. Fröschl, U. Hörmann, P. Kubiak, G. Kučerová, M. Pfanzelt, C.K. Weiss, R.J. Behm, N. Hüsing, U. Kaiser, K. Landfesterd, M. Wohlfahrt-Mehrens // Chem. Soc. Rev. – 2012. – V. 41. – № 15. – P. 5313-5360.

30. Lu, X. Atomic-scale investigation on lithium storage mechanism in $TiNb_2O_7$ / X. Lu, Z. Jian, Z. Fang, L. Gu, Y.-S. Hu, W. Chen, Z. Wang, L. Chen // Energy Environ. Sci. – 2011. – V. 4. – № 8. – P. 2638-2644.

31. Tkaczyk, A.H. Sustainability evaluation of essential critical raw materials: cobalt, niobium, tungsten and rare earth elements / A.H. Tkaczyk, A. Bartl, A. Amato, V. Lapkovskis, M. Petranikova // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2018. – V. 51. – P. 203001.

32. da Silva Lima, L. Life cycle assessment of ferroniobium and niobium oxides: Quantifying the reduction of environmental impacts as a result of production process improvements / L. da Silva Lima, R.A.F. Alvarenga, T. de Souza Amaral, P. de Tarso Gonçalves Nolli, J. Dewulf // J. Clean. Prod. – 2022. – V. 348. – P. 131327.

33. Allpress, J.G. The direct observation of structural features and defects in complex oxides by two-dimensional lattice imaging / J.G. Allpress // Mat. Res. Bull. – 1969. – V. 4. – № 10. – P. 707-720.

34. Allpress, J.G. Mixed Oxides of Titanium and Niobium: Intergrowth Structures and Defects / J.G. Allpress // J. Solid State Chem. – 1969. – V. 1. – № 1. – P. 66-81.

35. Roth, R.S. Phase Equilibrium Relations in the Systems Titania-Niobia and Zirconia-Niobia / R.S. Roth, L.W. Coughanour // J. Res. Natl. Bur. Stand. – 1955. – V. 55. – № 4. – P. 209-213.

36. Wadsley, A.D. Mixed Oxides of Titanium and Niobium. I. / A.D. Wadsley // Acta Cryst. – 1961. – V. 14. – P. 660-664.

37. Wadsley, A.D. Mixed Oxides of Titanium and Niobium. II. The crystal structures of the dimorphic forms $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ / A.D. Wadsley // Acta Cryst. – 1961. – V. 14. – P. 664-670.

38. Gasperin, M. Affinement de la structure de $TiNb_2O_7$ et repartition des cations / M. Gasperin // J. Solid State Chem. – 1984. – V. 53. – № 1. – P. 144-147.

39. Perfler, L. Nanoindentation, High-Temperature Behavior, and Crystallographic/Spectroscopic Characterization of the High-Refractive-Index Materials $TiTa_2O_7$ and $TiNb_2O_7$ / L. Perfler, V. Kahlenberg, C. Wikete, D. Schmidmair, M. Tribus, R. Kaindl // Inorg. Chem. – 2015. – V. 54. – № 14. – P. 6836-3848.

40. Yamaguchi, O. Crystallization of Monoclinic $2TiO_2{\cdot}5Nb_2O_5$ / O. Yamaguchi, D. Tomihisa, N. Ogiso, K. Shimizu // J. Am. Ceram. Soc. – 1986. – V. 69. – № 7. – P. 150-151.

41. Wu, X. Investigation on $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ anode material for lithium-ion batteries / X. Wu, J. Miao, W. Han, Y.-S. Hu, D. Chen, J.-S. Lee, J. Kim, L. Chen // Electrochem. Commun. – 2012. – V. 25. – P. 39-42.

42. Roth, R.S. Composition of the Phases in the Systems NbO_2–Nb_2O_5 and TiO_2–Nb_2O_5 / R.S. Roth, A.D. Wadsley, B.M. Gatehouse // Naturwiss. – 1964. – V. 51. – P. 262-263.

43. Roth, R.S. Mixed Oxides of Titanium and Niobium: The Crystal Structure of $TiNb_{24}O_{62}$ ($TiO_2.12Nb_2O_5$) / R.S. Roth, A.D. Wadsley // Acta Cryst. – 1965. – V. 18. – № 4. – P. 724-730.

44. Griffith, K.J. Structural Stability from Crystallographic Shear in TiO_2−Nb_2O_5 Phases: Cation Ordering and Lithiation Behavior of $TiNb_{24}O_{62}$ / K.J. Griffith, A. Senyshyn, C.P. Grey // Inorg. Chem. – 2017. – V. 56. – № 7. – P. 4002-4010.

45. Griffith, K.J. Superionic Lithium Intercalation through 2×2 nm^2 Columns in the Crystallographic Shear Phase $Nb_{18}W_8O_{69}$ / K.J. Griffith, C.P. Grey // Chem. Mater. – 2020. – V. 32. – № 9. – P. 3860-3868.

46. Gatehouse, B.M. The Crystal Structure of the High Temperature form of Niobium Pentoxide / B.M. Gatehouse, A.D. Wadsley // Acta Cryst. – 1964. – V. 17. – № 12 – P. 1545-1554.

47. Jongejan, A. A Re-Examination of the System Nb_2O_5-TiO_2 at Liquidus Temperatures / A. Jongejan, A.L. Wilkins // J. Less-Common Met. – 1969. – V. 19. – № 3. – P. 185-191.

48. Солодовников, С.Ф. Основные термины и понятия структурной кристаллографии и кристаллохимии: словарь-пособие / С.Ф. Солодовников. – Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2005. – 113 с.

49. Allpress, J.G. Mixed Oxides of Titanium and Niobium: Defects in Quenched Samples / J.G. Allpress // J. Solid State Chem. – 1969. – V. 2. – № 1. – P. 78-93.

50. Lin, C. $TiNb_6O_{17}$: a new electrode material for lithium-ion batteries / C. Lin, G. Wang, S. Lin, J. Li, L. Lu // Chem. Commun. – 2015. – V. 51. – № 43. – P. 8970-8973.

51. Lin, C. Intercalating $Ti_2Nb_{14}O_{39}$ Anode Materials for Fast-Charging, High-Capacity and Safe Lithium–Ion Batteries / C. Lin, S. Deng, D.J. Kautz, Z. Xu, T. Liu, J. Li, N. Wang, F. Lin // Small. – 2017. – V. 13. – № 46. – P. 1702903.

52. Cava, R.J. Lithium Insertion in Wadsley-Roth Phases Based on Niobium Oxide / R.J. Cava, D.W. Murphy, S.M. Zahurak // J. Electrochem. Soc. – 1983. – V. 130. – № 12. – P. 2345-2351.

53. Guo, B. A long-life lithium-ion battery with a highly porous $TiNb_2O_7$ anode for large-scale electrical energy storage / B. Guo, X. Yu, X.-G. Sun, M. Chi, Z.-A. Qiao, J. Liu, Y.-S. Hu, X.-Q. Yang, J.B. Goodenough, S. Dai // Energy Environ. Sci. – 2014. – V. 7. – P. 2220-2226.

54. Zhang, Y. Crystallographic engineering to reduce diffusion barrier for enhanced intercalation pseudocapacitance of $TiNb_2O_7$ in fast-charging batteries / Y. Zhang, C. Kang, W. Zhao, B. Sun, X. Xiao, H. Huo, Y. Ma, P. Zuo, S. Lou, G. Yin // Energy Storage Mater. – 2022. – V. 47. – P. 178-186.

55. Yu, H. Deep insights into kinetics and structural evolution of nitrogen-doped carbon coated $TiNb_{24}O_{62}$ nanowires as high-performance lithium container / H. Yu, X. Cheng, H. Zhu, R. Zheng, T. Liu, J. Zhang, M. Shui, Y. Xie, J. Shu // Nano Energy. – 2018. – V. 58. – P. 227-237.

56. Ise, K. Large lithium storage in highly crystalline $TiNb_2O_7$ nanoparticles synthesized by a hydrothermal method as anodes for lithium-ion batteries / K. Ise, S. Morimoto, Y. Harada, N. Takami // Solid State Ionics. – 2018. – V. 320. – P. 7-15.

57. Kosova, N.V. Structural Changes During Lithiation of $TiNb_2O_7$ / N.V. Kosova, D.Z. Tsydypylov, E.S. Papulovskiy, O.B. Lapina // J. Phys. Chem. C. – 2022. – V. 126. – № 32. – P. 13607-13616.

58. Deng, S. Boosting fast energy storage by synergistic engineering of carbon and deficiency / S. Deng, H. Zhu, G. Wang, M. Luo, S. Shen, C. Ai, L. Yang, S. Lin, Q. Zhang, L. Gu, B. Liu, Y. Zhang, Q. Liu, G. Pan, Q. Xiong, X. Wang, X. Xia, J. Tu // Nat. Commun. – 2020. – V. 11. – P. 132.

59. Jiang, T. Partially Reduced Titanium Niobium Oxide: A High-Performance Lithium-Storage Material in a Broad Temperature Range / T. Jiang, S. Ma, J. Deng, T. Yuan, C. Lin, M. Liu // Adv. Sci. – 2022. – V. 9. – № 5. – P. 2105119.

60. Yu, H. $TiNb_2O_7$ hollow nanofiber anode with superior electrochemical performance in rechargeable lithium ion batteries / H. Yu, H. Lan, L. Yan, S. Qian, X. Cheng, H. Zhu, N. Long, M. Shui, J. Shu // Nano Energy. – 2017. – V. 38. – P. 109-117.

61. Zhang, Y. Delocalized electronic engineering of $TiNb_2O_7$ enables low temperature capability for high-areal-capacity lithium-ion batteries / Y. Zhang, Y. Wang, W. Zhao, P. Zuo, Y. Tong, G. Yin, T. Zhu, S. Lou // Nat. Commun. – 2024. – V. 15. – P. 6299.

62. Deng, S. Synergy of Ion Doping and Spiral Array Architecture on $Ti_2Nb_{10}O_{29}$: A New Way to Achieve High-Power Electrodes / S. Deng, H. Zhu, B. Liu, L. Yang, X. Wang, S. Shen, Y. Zhang, J. Wang, C. Ai, Y. Ren, Q. Liu, S. Lin, Y. Lu, G. Pan, J. Wu, X. Xia, J. Tu // Adv. Funct. Mater. – 2020. – V. 30. – № 25 – P. 2002665.

63. Spada, D. $FeNb_{11}O_{29}$, anode material for high-power lithium-ion batteries: Pseudocapacitance and symmetrisation unravelled with advanced electrochemical and in situ/operando techniques / D. Spada, B. Albini, P. Galinetto, D. Versaci, C. Francia, S. Bodoardo, G. Bais, M. Bini // Electrochim. Acta. – 2021. – V. 393. – P. 139077.

64. Saber, M. Role of Electronic Structure in Li Ordering and Chemical Strain in the Fast Charging Wadsley−Roth Phase PNb_9O_{25} / M. Saber, M.B. Preefer, S.K. Kolli, W. Zhang, G. Laurita, B. Dunn, R. Seshadri, A. Van der Ven // Chem. Mater. – 2021. – V. 33. – № 19. – P. 7755-7766.

65. Kocer, C.P. Cation Disorder and Lithium Insertion Mechanism of Wadsley−Roth Crystallographic Shear Phases from First Principles / C.P. Koçer, K.J. Griffith, C.P. Grey, A.J. Morris // J. Am. Chem. Soc. – 2019. – V. 141. – №38. – P. 15121-15134.

66. Cheetham, A.K. The structures of some titanium-niobium oxides by powder neutron diffraction / A.K. Cheetham, R.B. Von Dreele // Proc. R. Soc. Lond. A. – 1974. – V. 338. – P. 311-326.

67. Preefer, M.B. Multielectron Redox and Insulator-to-Metal Transition upon Lithium Insertion in the Fast-Charging, Wadsley-Roth Phase PNb_9O_{25} / M.B. Preefer, M. Saber, Q. Wei, N.H. Bashian, J.D. Bocarsly, W. Zhang, G. Lee, J. Milam-Guerrero, E.S. Howard, R.C. Vincent, B.C. Melot, A. Van der Ven, R. Seshadri, B.S. Dunn // Chem. Mater. – 2020. – V. 32. – № 11. – P. 4553-4563.

68. Yang, C. $Cu_{0.02}Ti_{0.94}Nb_{2.04}O_7$: An advanced anode material for lithium-ion batteries of electric vehicles / C. Yang, C. Lin, S. Lin, Y. Chen, J. Li // J. Power Sources. – 2016. – V. 328. – P. 336-344.

69. Lin, C. Defective $Ti_2Nb_{10}O_{27.1}$: an advanced anode material for lithium-ion batteries / C. Lin, S. Yu, H. Zhao, S. Wu, G. Wang, L. Yu, Y. Li, Z.-Z. Zhu, J. Li, S. Lin // Sci. Rep. – 2015. – V. 5. – P. 17836.

70. Yang, C. $Cr_{0.5}Nb_{24.5}O_{62}$ Nanowires with High Electronic Conductivity for High-Rate and Long-Life Lithium-Ion Storage / C. Yang, S. Yu, C. Lin, F. Lv, S. Wu, Y. Yang, W. Wang, Z.-Z. Zhu, J. Li, N. Wang, S. Guo // ACS Nano. – 2017. – V. 11. – №4. – P. 4217-4224.

71. De Haart, L.G.J. Photoelectrochemical properties of titanium niobate ($TiNb_2O_7$) and titanium tantalate ($TiTa_2O_7$) / L.G.J. De Haart, H.J. Boessenkool, G. Blasse // Mater. Chem. Phys. – 1985. – V. 13. – № 1. – P. 85-90.

72. Catti, M. Lithium insertion properties of $Li_xTiNb_2O_7$ investigated by neutron diffraction and first-principles modelling / M. Catti, I. Pinus, K. Knight // J. Solid State Chem. – 2015. – V. 229. – P. 19-25.

73. Park, H. Porosity-Controlled $TiNb_2O_7$ Microspheres with Partial Nitridation as A Practical Negative Electrode for High-Power Lithium-Ion Batteries / H. Park, H.B. Wu, T. Song, X.W.D. Lou, U. Paik // Adv. Energy Mater. – 2015. – V. 5. – № 8. – P. 1401945.

74. Yang, C. Porous $TiNb_{24}O_{62}$ microspheres as high-performance anode materials for lithium-ion batteries of electric vehicles / C. Yang, S. Deng, C. Lin, S. Lin, Y. Chen, J. Li, H. Wu // Nanoscale. – 2016. – V. 8. – № 44. – P. 18792-19799.

75. Griffith, K.J. Ionic and Electronic Conduction in $TiNb_2O_7$ / K.J. Griffith, I.D. Seymour, M.A. Hope, M.M. Butala, L.K. Lamontagne, M.B. Preefer, C.P. Koçer, G. Henkelman, A.J. Morris, M.J. Cliffe, S.E. Dutton, C.P. Grey // J. Am. Chem. Soc. – 2019. – V. 141. – № 42. – P. 16706-16725.

76. Liu, J. Diffusion tunnel shortening and Oxygen-Vacancy boosting high rate and stable lithium ion storage of crystallographic self-healed $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ anode / J. Liu, P. Jing, L. Zheng, N. Guo, C. Liu, H. Wang // Chem. Eng. J. – 2024. – V. 482. – P. 148866.

77. Cava, R.J. The structures of lithium-inserted metal oxides: $LiReO_3$ and Li_2ReO_3 / R.J. Cava, A. Santoro, D.W. Murphy, S. Zahurak, R.S. Roth // J. Solid State Chem. – 1982. – V. 42. – №3. – P. 251-262.

78. Peng, J. Electrochemical and Structural Investigation of ReO_3 / J. Peng, E. Parker, H.E.A. Brand, N. Sharma // Chem. Asian J. – 2023. – V. 18. – № 8. – P. e202201263.

79. Andersson, S. The Crystal Structure of Nb_3O_7F / S. Andersson // Acta Chem. Scand. – 1964. – V. 18. – № 10. – P. 2339-2344.

80. Colin, J.-F. Lithium Insertion in an Oriented Nanoporous Oxide with a Tunnel Structure: $Ti_2Nb_2O_9$ / J.-F. Colin, V. Pralong, M. Hervieu, V. Caignaert, B. Raveau // Chem. Mater. – 2008. – V. 20. – № 4. – P. 1534-1540.

81. Wadsley, A.D. Alkali Titanoniobates: The Crystal Structures of $KTiNbO_5$ and KTi_3NbO_9 / A.D. Wadsley // Acta Cryst. – 1964. – V. 17 – № 6. – P. 623-628.

82. Zhou, Y. Effect of particle size on thermodynamics and lithium ion transport in electrodes made of $Ti_2Nb_2O_9$ microparticles or nanoparticles / Y. Zhou, E. Le Calvez, S.W. Baek, M. Frajnkovič, C. Douard, E. Gautron, O. Crosnier, T. Brousse, L. Pilon // Energy Storage Mater. – 2022. – V. 52. – P. 371-385.

83. Zhou, Y. Nitrogen Doping Enhances Pseudocapacitive Lithium Storage and Ionic Conductivity in $Ti_2Nb_2O_9$ Nanosheets / Y. Zhou, H. Liu, J. Fu, J. Xiao, Y. Liang // Electrochim. Acta. – 2024. – V. 508. – P. 145232.

84. Patoux, S. A Reversible Lithium Intercalation Process in an ReO_3-Type Structure PNb_9O_{25} / S. Patoux, M. Dolle, G. Rousse, C. Masquelier // J. Electrochem. Soc. – 2002. – V. 149. – № 4. – P. A391-A400.

85. Liu, Y. Recent developments in Nb-based oxides with crystallographic shear structures as anode materials for high-rate lithium-ion energy storage / Y. Liu, P.A. Russo, L.A. Montoro, N. Pinna // Battery Energy. – 2023. – V. 2. – № 1. – P. 20220037.

86. Benabbas, A. Redetermination of the Structure of PNb_9O_{25} / A. Benabbas, M.M. Borel, A. Grandin, A. Leclaire, B. Raveau // Acta Cryst. C. – 1991. – V. 47. – № 4. – P. 849-850.

87. Roth, R.S. The Crystal Structure of PNb_9O_{25}, ($P_2O_5 \cdot 9Nb_2O_5$) / R.S. Roth, A.D. Wadsley, S. Andersson // Acta Cryst. – 1965. – V. 18. – P. 643-647.

88. Yu, H. The journey of lithium ions in the lattice of PNb_9O_{25} / H. Yu, J. Zhang, R. Zheng, T. Liu, N. Peng, Y. Yuan, Y. Liu, J. Shu, Z.-B. Wang // Mater. Chem. Front. – 2020. – V. 4. – № 2. – P. 631-637.

89. Waring, J.L. Tetragonal phases of the general type $10M_2O_5 \cdot 90M_2O_5$ apparently isostructural with $Ta_2O_5 \cdot 2Nb_2O_5$ / J.L. Waring, R.S. Roth // Acta Cryst. – 1964. – V. 17. – P. 455-456.

90. Qian, S. High-Rate Long-Life Pored Nanoribbon VNb_9O_{25} Built by Interconnected Ultrafine Nanoparticles as Anode for Lithium-Ion Batteries / S. Qian, H. Yu, L. Yan, H. Zhu, X. Cheng, Y. Xie, N. Long, M. Shui, J. Shu // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2017. – V. 9. – № 36. – P. 30608-30616.

91. Anderson, J.S. Point Defects and Extended Defects in Niobium Oxides / J.S. Anderson, J.M. Browne, A.K. Cheetham, R. Von Dreele, J.L. Hutchison, F.J. Lincoln, D.J.M. Bevan, J. Straehle // Nature. – 1973. – V. 243. – P. 81-83.

92. Ran, F. Nano-structured $GeNb_{18}O_{47}$ as novel anode host with superior lithium storage performance / F. Ran, X. Cheng, H. Yu, R. Zheng, T. Liu, X. Li, N. Ren, M. Shui, J. Shu // Electrochim. Acta. – 2018. – V. 282. – P. 634-641.

93. Krumeich, F. The Complex Crystal Chemistry of Niobium Tungsten Oxides / F. Krumeich // Chem. Mater. – 2022. – V. 34. – № 3. – P. 911-934.

94. Roth, R.S. Phase Equilibria as Related to Crystal Structure in the System Niobium Pentoxide-Tungsten Trioxide / R.S. Roth, J.L. Waring // J. Res. Natl. Bur. Stand A Phys. Chem. – 1966. – V. 70A. – № 4. – P. 281-303.

95. Roth, R.S. Multiple Phase Formation in the Binary System Nb_2O_5–WO_3. II. The structure of the monoclinic phases $WNb_{12}O_{33}$ and $W_5Nb_{16}O_{55}$ / R.S. Roth, A.D. Wadsley // Acta Cryst. – 1965. – V. 19. – P. 32-38.

96. Roth, R.S. Multiple Phase Formation in the Binary System Nb_2O_5–WO_3. III. The Structures of the Tetragonal Phases $W_3Nb_{14}O_{44}$ and $W_8Nb_{18}O_{69}$ / R.S. Roth, A.D. Wadsley // Acta Cryst. – 1965. – V. 19. – P. 38-42.

97. Roth, R.S. Multiple Phase Formation in the Binary System Nb_2O_5–WO_3. IV. The block principle / R.S. Roth, A.D. Wadsley // Acta Cryst. – 1965. – V. 19. – P. 42-47.

98. Andersson, S. Multiple Phase Formation in the Binary System Nb_2O_5–WO_3. V. The Structure of $W_4Nb_{26}O_{77}$, an Ordered Intergrowth of the Adjoining Compounds $WNb_{12}O_{33}$ and $W_3Nb_{14}O_{44}$ / S. Andersson, W.G. Mumme, A.D. Wadsley // Acta Cryst. – 1966. – V. 21. – P. 802-808.

99. Allpress, J.G. Multiple Phase Formation in the Binary System Nb_2O_5–WO_3 VII. Intergrowth of H-Nb_2O_5 and $WNb_{12}O_{33}$ / J.G. Allpress, A.D. Wadsley // J. Solid State Chem. – 1969. – V. 1. – № 1. – P. 28-38.

100. Saritha, D. Electrochemical Li insertion studies on $WNb_{12}O_{33}$ – A shear ReO_3 type structure / D. Saritha, V. Pralong, U.V. Varadaraju, B. Raveau // J. Solid State Chem. – 2010. – V. 183. – № 5. – P. 988-993.

101. Fuentes, A.F. Lithium and sodium insertion in $W_3Nb_{14}O_{44}$, a block structure type phase / A.F. Fuentes, E. Briones Garza, A. Martínez de la Cruz, L.M. Torres-Martínez // Solid State Ionics. – 1996. – V. 93. – № 3-4. – P. 245-253.

102. Griffith, K.J. Niobium tungsten oxides for high-rate lithium-ion energy storage / K.J. Griffith, K.M. Wiaderek, G. Cibin, L.E. Marbella, C.P. Grey // Nature. – 2018. – V. 559. – P. 556-563.

103. Salzer, L.D. Structure-Property Relationships in High-Rate Anode Materials Based on Niobium Tungsten Oxide Shear Structures / L.D. Salzer, B. Diamond, K. Nieto, R.C. Evans, A.L. Prieto, J.B. Sambur // ACS Appl. Energy Mater. – 2023. – V. 6. – № 3. – P. 1685-1691.

104. Yang, Y. Achieving Ultrahigh-Rate and High-Safety Li^+ Storage Based on Interconnected Tunnel Structure in Micro-Size Niobium Tungsten Oxides / Y. Yang, H. Zhu, J. Xiao, H. Geng, Y. Zhang, J. Zhao, G. Li, X.-L. Wang, C.C. Li, Q. Liu // Adv. Mater. – 2020. – V. 32. – № 12. – P. 1905295.

105. Fuentes, A.F. A study of lithium insertion in $W_4Nb_{26}O_{77}$: Synthesis and characterization of new phases / A.F. Fuentes, A. Martínez de la Cruz, L.M. Torres-Martínez // Solid State Ionics. – 1996. – V. 92. – № 1-2. – P. 103-111.

106. Koçer, C.P. Lithium Diffusion in Niobium Tungsten Oxide Shear Structures / C.P. Koçer, K.J. Griffith, C.P. Grey, A.J. Morris // Chem. Mater. – 2020. – V. 32. – № 9. – P. 3980-3989.

107. Stefano, D.D. Superionic Diffusion through Frustrated Energy Landscape / D.D. Stefano, A. Miglio, K. Robeyns, Y. Filinchuk, M. Lechartier, A. Senyshyn, H. Ishida, S. Spannenberger, D. Prutsch, S. Lunghammer, D. Rettenwander, M. Wilkening, B. Roling, Y. Kato, G. Hautier // Chem. – 2019. – V. 5. – № 9. – P. 2450-2460.

108. Kuhn, A. A New Ultrafast Superionic Li-Conductor: Ion Dynamics in $Li_{11}Si_2PS_{12}$ and Comparison with Other Tetragonal LGPS-Type Electrolytes / A. Kuhn, O. Gerbig, C. Zhu, F. Falkenberg, J. Maier, B.V. Lotsch // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2014. – V. 16 – № 28. – P. 14669-14674.

109. Berkowitz, J. Polymeric Gaseous Species in the Sublimation of Tungsten Trioxide / J. Berkowitz; W.A. Chupka; M.G. Inghram // J. Chem. Phys. – 1957. – V. 27. – P. 85-86.

110. Dickens, P.G. The tungsten bronzes and related compounds / P.G. Dickens, M.S. Whittingham // Q. Rev. Chem. Soc. – 1968. – V. 22. – № 1. – P. 30-44.

111. Zhou, Z. Superior Electrochemical Performance of WNb_2O_8 Nanorods Triggered by Ultra-Efficient Li^+ Diffusion / Z. Zhou, S. Lou, X. Cheng, B. Cui, W. Si, F. Ding, Y. Ma, P. Zuo, C. Du, J. Wang, G. Yin // ChemistrySelect. – 2020. – V. 5. – № 3. – P. 1209-1213.

112. Saritha, D. Electrochemical analysis of tungsten bronze-type phases, $W_9Nb_8O_{47}$ and $W_7Nb_4O_{31}$, synthesised by sol-gel method / D. Saritha // Mater. Sci. Eng. B. – 2018. – V. 228. – P. 218-223.

113. Ariyoshi, K. Synthesis and Characterization of W-Nb Oxides (WO_3-Nb_2O_5) for Large-Volumetric-Capacity Negative Electrodes / K. Ariyoshi, N. Ohji // ACS Appl. Energy Mater. – 2023. – V. 6. – № 14. – P. 7497-7508.

114. Qin, L. Single-Crystal Nano-Subunits Assembled Accordion-Shape WNb_2O_8 Framework with High Ionic/Electronic Conductivities towards Li-Ion Capacitors / L. Qin, S. Zhu, C. Cheng, D. Wu, G. Wang, L. Hou, C. Yuan // Small. – 2022. – V. 18. – № 13. – P. 2107987.

115. Yan, L. Ultrathin $W_9Nb_8O_{47}$ nanofibers modified with thermal NH_3 for superior electrochemical energy storage / L. Yan, X. Cheng, H. Yu, H. Zhu, T. Liu, R. Zheng, R. Zhang, M. Shui, J. Shu // Energy Storage Mater. – 2018. – V. 14. – P. 159-168.

116. Yuan, Q. $W_7Nb_4O_{31}$ Nanorods with a Mixed Crystal Structure: A Very Fast- and Stable-Charging Anode Material for Aqueous Lithium-Ion Batteries / Q. Yuan, X. Zhu, Y. Zhao, L. Wang, Y. Lei, X. Liu, C. Lin // Adv. Funct. Mater. – 2024. – V. 34. – № 28. – P. 2400010.

117. Stephenson, N.C. A Structural Investigation of Some Stable Phases in the Region $Nb_2O_5 \cdot WO_3$-WO_3 / N.C. Stephenson // Acta Cryst. – 1968. – V. B24. – P. 637-653.

118. Horiuchi, S. The Crystal Structure of $4Nb_2O_5 \cdot 9WO_3$ Studied by 1 MV High-Resolution Electron Microscopy / S. Horiuchi, K. Muramatsu, Y. Matsui // Acta Cryst. – 1978. – V. A34. – P. 939-946.

119. Obayashi, H. Intermediate Phases and Pseudophases in the System WO_3-Nb_2O_5: Tetragonal Tungsten Bronze Phases / H. Obayashi, J.S. Anderson // J. Solid State Chem. – 1976. – V. 17. – № 1-2. – P. 79-89.

120. Xia, R. Enhanced Lithiation Dynamics in Nanostructured $Nb_{18}W_{16}O_{93}$ Anodes / R. Xia, C. Sun, Y. Wang, D.M. Cunha, H. Peng, K. Zhao, M. Huijben, J.E. ten Elshof // J. Power Sources. – 2021. – V. 482. – P. 228898.

121. Ye, W. Highly efficient lithium container based on non-Wadsley-Roth structure $Nb_{18}W_{16}O_{93}$ nanowires for electrochemical energy storage / W. Ye, Haoxiang Yu, X. Cheng, H. Zhu, R. Zheng, T. Liu, N. Long, M. Shui, J. Shu // Electrochim. Acta. – 2018. – V. 292. – P. 331-338.

122. Shen, C. Lithium-ion diffusion path of tetragonal tungsten bronze (TTB) phase $Nb_{18}W_{16}O_{93}$ / C. Shen, S.-N. Jiang, C.-M. Ding, W.-S. Xue, K.-Y. Xie // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. – 2022. – V. 32. – № 11. – P. 3679−3686.

123. Gadó, P. Studies on Structural Defects in Wolfram Trioxide; Influence of Minor Additions of Tantala or Niobia / P. Gadó, A. Magnéli // Mater. Res. Bull. – 1966. – V. 1. – № 1. – P. 33-44.

124. Magnéli, A. Structures of the ReO_3-type with Recurrent Dislocations of Atoms: 'Homologous Series' of Molybdenum and Tungsten Oxides / A. Magnéli // Acta Cryst. – 1953. – V. 6. – P. 495-500.

125. Zhu, X. $MoNb_{12}O_{33}$ as a new anode material for high-capacity, safe, rapid and durable Li^+ storage: Structural characteristics, electrochemical properties and working mechanisms / X. Zhu, J. Xu,

Y. Luo, Q. Fu, G. Liang, L. Luo, Y. Chen, C. Lin, X.S. Zhao // J. Mater. Chem. A – 2019. – V. 7. – № 11. – P. 6522-6532.

126. Ma, X. Novel $Nb_{26}Mo_4O_{77}$ rod-like nanoparticles anode with enhanced electrochemical performances for lithium-ion batteries / X. Ma, C. Yu, X. Cao, J. Hu, N. Cheng, H. Chen, P. Chen, Y. Guo, J. Chen, Z. Zi, J. Dai // J. Alloys Compd. – 2022. – V. 890. – P. 161853.

127. Li, R. $Mo_3Nb_{14}O_{44}$: A New Li^+ Container for High-Performance Electrochemical Energy Storage / R. Li, G. Liang, X. Zhu, Q. Fu, Y. Chen, L. Luo, C. Lin // Energy Environ. Mater. – 2021. – V. 4. – № 1. – P. 65-71.

128. Afanasiev, P. Structure and Properties of the $Mo_3Nb_2O_{14}$ Oxide / P. Afanasiev // J. Phys. Chem. B. – 2005. – V. 109. – № 39. – P. 18293-18300.

129. Kardash, T.Y. Refinement of the cation distribution in Nb–Mo double oxide / T.Y. Kardash, L.M. Plyasova, V.M. Bondareva, A.N. Shmakov // J. Struct. Chem. – 2008. – V. 49. – P. 701-707.

130. Saritha, D. Sol–Gel Synthesis and Electrochemical Studies on $Mo_3Nb_2O_{14}$ / D. Saritha // Adv. Sci. Lett. – 2018. – V. 24. – P. 5593-5597.

131. Rani, R.A. Thin films and nanostructures of niobium pentoxide: fundamental properties, synthesis methods and applications / R.A. Rani, A.S. Zoolfakar, A.P. O'Mullane, M.W. Austina, K. Kalantar-Zadeh // J. Mater. Chem. A. – 2014. – V. 2. – № 38. – P. 15683-15703.

132. Shen, F. Niobium pentoxide based materials for high rate rechargeable electrochemical energy storage / F. Shen, Z. Sun, Q. He, J. Sun, R.B. Kaner, Y. Shao // Mater. Horiz. – 2021. – V. 8. – № 4. – P. 1130-1152.

133. Pang, R. Polymorphs of Nb_2O_5 Compound and Their Electrical Energy Storage Applications / R. Pang, Z. Wang, J. Li, K. Chen // Materials. – 2023. – V. 16. – № 21. – P. 6956.

134. Lin, J. Probing the Electrochemical Processes of Niobium Pentoxides (Nb_2O_5) for High-Rate Lithium-ion Batteries: A Review / J. Lin, S. Zhao, R. Jervis, P. Shearing // ChemElectroChem. – 2024. – V. 11. – № 6. – P. e202300581.

135. Ahmad, I. A systematic review on Nb_2O_5-based photocatalysts: Crystallography, synthetic methods, design strategies, and photocatalytic mechanisms / I. Ahmad, A. Al-Qattan, M.Z. Iqbal, T.A.A. Osman, M.A. Khasawneh, A.J. Obaidullah, A. Mahal, D. Meitao, W. Al Zoubi, Y.Y. Ghadi, N. Al-Zaqri, C. Xia // Adv. Colloid Interface Sci. – 2024. – V. 324. – P. 103093.

136. Schafer, H. The Modifications of Niobium Pentoxide / H. Schafer, R. Gruehn, F. Schulte // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. – 1966. – V. 5. – № 1. – P. 40-52.

137. Nico, C. Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects / C. Nico, T. Monteiro, M.P.F. Graça // Prog. Mater. Sci. – 2016. – V. 80. – P. 1-37.

138. Brauer, G. Die Oxyde des Niobs / G. Brauer // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1941. – V. 248. – № 1. – P. 1-31.

139. Ma, J. Niobium/tantalum-based materials: Synthesis and applications in electrochemical energy storage / J. Ma, X. Guo, H. Xue, K. Pan, C. Liu, H. Pang // Chem. Eng. J. – 2020. – V. 380. – P. 122428.

140. Liao, J. Layer-structured niobium oxides and their analogues for advanced hybrid capacitors / J. Liao, W. Ni, C. Wang, J. Ma // Chem. Eng. J. – 2020. – V. 391. – P. 123489.

141. Yi, T.-F. A review of niobium oxides based nanocomposites for lithium-ion batteries, sodium-ion batteries and supercapacitors / T.-F. Yi, H.M.K. Sari, X. Li, F. Wang, Y.-R. Zhu, J. Hu, J. Zhang, X. Li // Nano Energy. – 2021. – V. 85. – P. 105955.

142. Griffith, K.J. High-Rate Intercalation without Nanostructuring in Metastable Nb_2O_5 Bronze Phases / K.J. Griffith, A.C. Forse, J.M. Griffin, C.P. Grey // J. Am. Chem. Soc. – 2016. – V. 138. – № 28. – P. 8888-8899.

143. Kato, K. Structure Refinement of H-Nb_2O_5 / K. Kato // Acta Cryst. B. – 1976. – V. 32. – P. 764-767.

144. Kumagai, N. Thermodynamics and Kinetics of Lithium Intercalation into Nb_2O_5 Electrodes for a 2 V Rechargeable Lithium Battery / N. Kumagai, Y. Koishikawa, S. Komaba, N. Koshiba // J. Electrochem. Soc. – 1999. – V. 146. – № 9. – P. 3203-3210.

145. Song, Z. Ultrafast and Stable Li-(De)intercalation in a Large Single Crystal H-Nb_2O_5 Anode via Optimizing the Homogeneity of Electron and Ion Transport / Z. Song, H. Li, W. Liu, H. Zhang, J. Yan, Y. Tang, J. Huang, H. Zhang, X. Li // Adv. Mater. – 2020. – V. 32 – № 22. – P. 2001001.

146. Ding, H. Niobium-based oxide anodes toward fast and safe energy storage: a review / H. Ding, Z. Song, H. Zhang, H. Zhang, X. Li // Mater. Today Nano. – 2020. – V. 11. – P. 100080.

147. Rüscher, C.H. The structural effect on the electrical properties of $NbO_{2.5-x}$ block-type compounds / C.H. Rüscher // Physica C: Superconductivity. – 1992. – V. 200. – № 1-2. – P. 129-139.

148. Mertin, W. Über die Kristallstruktur von M-Nb_2O_5 / W. Mertin, S. Andersson, R. Gruehn // J. Solid State Chem. – 1970. – V. 1. – № 3-4. – P. 419-424.

149. Andersson, S. The Crystal Structure of N-Nb_2O_5 Prepared in the Presence of Small Amounts of LiF / S. Andersson // Z. fur Anorg. Allg. Chem. – 1967. – V. 351. – № 1-2. – P. 106-112.

150. Yang, M. Three-Dimensional Cross-Linked Nb_2O_5 Polymorphs Derived from Cellulose Substances: Insights into the Mechanisms of Lithium Storage / M. Yang, S. Li, J. Huang // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2021. – V. 13. – № 33. – P. 39501-39512.

151. Le Viet, A. Nanostructured Nb_2O_5 polymorphs by electrospinning for rechargeable lithium batteries / A. Le Viet, M.V. Reddy, R. Jose, B.V.R. Chowdari, S. Ramakrishna // J. Phys. Chem. C. – 2010. – V. 114. – № 1. – P. 664-671.

152. Laves, F. Die Kristallstruktur von ζ-Nb_2O_5 / F. Laves, W. Petter, H. Wulf // Sci. Nat. – 1964. – V. 51. – P. 633-634.

153. Ercit, T.S. Refinement of the structure of ζ-Nb_2O_5 and its relationship to the rutile and thoreaulite structures / T.S. Ercit // Mineral. Petrol. – 1991. – V. 43. – P. 217-223.

154. Valencia-Balvín, C. First-principles equation of state and phase stability of niobium pentoxide / C. Valencia-Balvín, S. Pérez-Walton, G.M. Dalpian, J.M. Osorio-Guillén // Comput. Mater. Sci. – 2014. – V. 81. – P. 133-140.

155. Augustyn, V. High-rate electrochemical energy storage through Li^+ intercalation pseudocapacitance / V. Augustyn, J. Come, M.A. Lowe, J.W. Kim, P.-L. Taberna, S.H. Tolbert, Héctor D. Abruña, P. Simon, B. Dunn // Nat. Mater. – 2013. – V. 12. – P. 518-522.

156. Kato, V.K. Die Kristallstruktur von T-Nb_2O_5 / V.K. Kato, S. Tamura // Acta Cryst. B. – 1975. – V. 31. – P. 673-677.

157. Come, J. Electrochemical Kinetics of Nanostructured Nb_2O_5 Electrodes / J. Come, V. Augustyn, J.W. Kim, P. Rozier, P.-L. Taberna, P. Gogotsi, J.W. Long, B. Dunn, P. Simon // J. Electrochem. Soc. – 2014. – V. 161. – P. A718-A725.

158. Kodama, R. Electrochemical and In Situ XAFS-XRD Investigation of Nb_2O_5 for Rechargeable Lithium Batteries / R. Kodama, Y. Terada, I. Nakai, S. Komaba, N. Kumaga // J. Electrochem. Soc. – 2006. – V. 153. – P. A583-588.

159. Li, H. Self-Assembled Nb_2O_5 Nanosheets for High Energy-High Power Sodium Ion Capacitors / H. Li, Y. Zhu, S. Dong, L. Shen, Z. Chen, X. Zhang, G. Yu // Chem. Mater. – 2016. – V. 28. – № 16. – P. 5753-5760.

160. Chen, D. Unraveling the Nature of Anomalously Fast Energy Storage in T-Nb_2O_5 / D. Chen, J.-H. Wang, T.-F. Chou, B. Zhao, M.A. El-Sayed, M. Liu // J. Am. Chem. Soc. – 2017. – V. 139. – № 20. – P. 7071-7081.

161. Tamura, S. High-Pressure Phase Research on Nb_2O_5 / S. Tamura // J. Mater. Sci. – 1972. – V. 7. – P. 298-302.

162. Frevel, L.K. Powder Diffraction Standards for Niobium Pentoxide and Tantalum Pentoxide / L.K. Frevel, H.W. Rinn // Anal. Chem. – 1955. – V. 27. – № 8. – P. 1329-1330.

163. Holtzberg, F. Chemistry of the Group VB Pentoxides. VI. The Polymorphism of Nb_2O_5 / F. Holtzberg, A. Reisman, M. Berry, M. Berkenblit // J. Am. Chem. Soc. – 1957. – V. 79. – № 9. – P. 2039-2043.

164. Weissman, J.G. High-Resolution Electron Microscopy and Image Simulation of TT-, T-, and H-Niobia and Model Silica-Supported Niobium Surface Oxides / J.G. Weissman, E.I. Ko, P. Wynblatt, J.M. Howe // Chem. Mater. – 1989. – V. 1. – № 2. – P. 187-193.

165. Ko, E.I. Structures of Niobium Pentoxide and Their Implications on Chemical Behavior / E.I. Ko, J.G. Weissman // Catal. Today. – 1990. – V. 8. – № 1. – P. 27-36.

166. Tang, K. “Nano-Pearl-String” $TiNb_2O_7$ as Anodes for Rechargeable Lithium Batteries / K. Tang, X. Mu, P.A. van Aken, Y. Yu, J. Maier // Adv. Energy Mater. – 2013. – V. 3. – № 1. – P. 49-53.

167. Yan, L., Rui, X., Chen, G., Xu, W., Zou, G., Luo, H. Recent advances in nanostructured Nb-based oxides for electrochemical energy storage / L. Yan, X. Rui, G. Chen, W. Xu, G. Zou, H. Luo // Nanoscale. – 2016. – V. 8. – № 16. – P. 8443-8465.

168. Son, J.T. Novel electrode material for Li ion battery based on polycrystalline $LiNbO_3$ / J.T. Son // Electrochem. Commun. – 2004. – V. 6. – № 10. – P. 990-994.

169. Yan, T. An intercalation pseudocapacitance-driven perovskite $NaNbO_3$ anode with superior kinetics and stability for advanced lithium-based dual-ion batteries / T. Yan, R. Ding, D. Ying, Y. Huang, Y. Huang, C. Tan, X. Sun, P. Gao, E. Liu // J. Mater. Chem. A. – 2019. – V. 7. – № 40. – P. 22884-22888.

170. Cheng, X. $K_2Nb_8O_{21}$ nanotubes with superior electrochemical performance for ultrastable lithium storage / X. Cheng, H. Zhu, H. Yu, W. Ye, R. Zheng, T. Liu, N. Peng, M. Shui, J. Shu // J. Mater. Chem. A. – 2018. – V. 6. – № 18. – P. 8620-8632.

171. Wang, X. Simple Synthesis of $K_4Nb_6O_{17}$/C Nanosheets for High-Power Lithium-Ion Batteries with Good Stability / X. Wang, Y. Zhai, C. Kuang, H. Liu, L. Li // Materials. – 2019. – V. 12. – № 2. – P. 262.

172. Han, J.-T. Lithium Ion Intercalation Performance of Niobium Oxides: KNb_5O_{13} and $K_6Nb_{10.8}O_{30}$ / J.-T. Han, D.-Q. Liu, S.-H. Song, Y. Kim, J.B. Goodenough // Chem. Mater. – 2009. – V. 21. – № 20. – P. 4753-4755.

173. Zachau-Christiansen, B. Lithium insertion in isomorphous MO_2 (B) structures / B. Zachau-Christiansen, K. West, T. Jacobsen, S. Skaarup // Solid State Ion. – 1992. – V. 53-56. – № 1. – P. 364-369.

174. Reddy, M.A. Facile Insertion of Lithium into Nanocrystalline $AlNbO_4$ at Room Temperature / M.A. Reddy, U.V. Varadaraju // Chem. Mater. – 2008. – V. 20. – № 14. – P. 4557-4559.

175. Wang, Q. Electrochemical performance of aluminum niobium oxide as anode for lithium-ion batteries / Q. Wang, F.-C. Wang, X.-W. Cheng // Rare Met. – 2016. – V. 35. – P. 256-261.

176. Colin, J.-F. A Novel Layered Titanoniobate $LiTiNbO_5$: Topotactic Synthesis and Electrochemistry versus Lithium / J.-F. Colin, V. Pralong, V. Caignaert, M. Hervieu, B. Raveau // Inorg. Chem. – 2006. – V. 45. – № 18. – P. 7217-7223.

177. Colin, J.-F. New titanoniobates $(Li,H)_2TiNbO_5$ and $(Li,H)_3TiNbO_5$: synthesis, structure and properties / J.-F. Colin, V. Pralong, M. Hervieu, V. Caignaert, B. Raveau // J. Mater. Chem. – 2008. – V. 18. – № 26. – P. 3121-3128.

178. Yuan, Y. $H_{0.92}K_{0.08}TiNbO_5$ Nanowires Enabling High-Performance Lithium-Ion Uptake / Y. Yuan, H. Yu, X. Cheng, W. Ye, T. Liu, R. Zheng, N. Long, M. Shui, J. Shu // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2019. – V. 11. – № 9. – P. 9136-9143.

179. Xie, K. Use of a novel layered titanoniobate as an anode material for long cycle life sodium ion batteries / K. Xie, W. Wei, H. Yu, M. Deng, S. Ke, X. Zeng, Z. Li, C. Shen, J.-g. Wang, B. Wei // RSC Adv. – 2016. – V. 6. – P. 35746-35750.

180. Reddy, M.A. Lithium Insertion into Niobates with Columbite-Type Structure: Interplay between Structure-Composition and Crystallite Size / M.A. Reddy, U.V. Varadaraju // J. Phys. Chem. C. – 2011. – V. 115. – № 50. – P. 25121-25124.

181. Lee, S.-Y. Copper, zinc, and manganese niobates ($CuNb_2O_6$, $ZnNb_2O_6$, and $MnNb_2O_6$): structural characteristics, Li^+ storage properties, and working mechanisms / S.-Y. Lee, A.S. Lim, Y.M. Kwon, K.Y. Cho, S. Yoon // Inorg. Chem. Front. – 2020. – V. 7. – № 17. – P. 3176-3183.

182. Cheng, C. Insights into Formation and Li-Storage Mechanisms of Hierarchical Accordion-Shape Orthorhombic $CuNb_2O_6$ toward Lithium-Ion Capacitors as an Anode-Active Material / C. Cheng, Y. Yan, M. Jia, Y. Liu, L. Hou, C. Yuan // Energy Environ. Mater. – 2023. – V. 7. – № 2. – P. e12583.

183. Kong, S. $FeNb_2O_6$/reduced graphene oxide composites with intercalation pseudo-capacitance enabling ultrahigh energy density for lithium-ion capacitors / S. Kong, X. Zhang, B. Jin, X. Guo, G. Zhang, H. Huang, X. Xiang, K. Cheng // RSC Adv. – 2021. – V. 11. – P. 32248-32257.

184. Chen, P. Large-scale preparation of cobalt niobate/reduced graphene oxide composite materials for high-performance lithium-ion battery anodes / Peng Chen, C. Zhang, B. Jie, H. Zhang, K. Zhang, Y. Song // J. Alloys Compd. – 2022. – V. 908. – P. 164542.

185. Cheng, C. Internal and External Cultivation Design of Zero-Strain Columbite-Structured MNb_2O_6 toward Lithium-Ion Capacitors as Competitive Anodes / C. Cheng, D. Wu, T. Gong, Y. Yan, Y. Liu, W. Ji, L. Hou, C. Yuan // Adv. Energy Mater. – 2023. – V. 13. – № 38. – P. 2302107.

186. Zhu, X. $Mg_2Nb_{34}O_{87}$ Porous Microspheres for Use in High-Energy, Safe, Fast-Charging, and Stable Lithium-Ion Batteries / X. Zhu, Q. Fu, L. Tang, C. Lin, J. Xu, G. Liang, R. Li, L. Luo, Y. Chen // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2018. – V. 10. – № 28. – P. 23711-23720.

187. Lou, X. New Anode Material for Lithium-Ion Batteries: Aluminum Niobate ($AlNb_{11}O_{29}$) / X. Lou, R. Li, X. Zhu, L. Luo, Y. Chen, C. Lin, H. Li, X.S. Zhao // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2019. – V. 11. – № 6. – P. 6089-6096.

188. Fu, Q. Highly conductive $CrNb_{11}O_{29}$ nanorods for use in high-energy, safe, fast-charging and stable lithium-ion batteries / Q. Fu, X. Liu, J. Hou, Y. Pu, C. Lin, L. Yang, X. Zhu, L. Hu, S. Lin, L. Luo, Y. Chen // J. Power Sources. – 2018. – V. 397. – P. 231-239.

189. Bini, M. $FeNb_{11}O_{29}$ and related niobate anodes for fast-charging lithium-ion batteries: a review [Электронный ресурс] / M. Bini // J. Solid State Electrochem. – 2024. – Режим доступа: https://doi.org/10.1007/s10008-024-05847-0.

190. Liu, H. Wadsley–Roth phase $CoNb_{11}O_{29}$ as a high-performance anode for lithium-ion batteries / H. Liu, C. Chen // J. Mater. Chem. A. – 2024. – V. 12. – № 9. – P. 5414-5421.

191. Lv, C. Rational Design and Synthesis of Nickel Niobium Oxide with High-Rate Capability and Cycling Stability in a Wide Temperature Range / C. Lv, C. Lin, X.S. Zhao // Adv. Energy Mater. – 2022. – V. 12. – № 3. – P. 2102550.

192. Yang, L. Conductive Copper Niobate: Superior Li^+-Storage Capability and Novel Li^+-Transport Mechanism / L. Yang, X. Zhu, X. Li, X. Zhao, K. Pei, W. You, X. Li, Y. Chen, C. Lin, R. Che // Adv. Energy Mater. – 2019. – V. 9. – № 39. – P. 1902174.

193. Zhu, X. Zinc niobate materials: Crystal structures, energy-storage capabilities and working mechanisms / X. Zhu, H. Cao, R. Li, Q. Fu, G. Liang, Y. Chen, L. Luo, C. Lin, X.S. Zhao // J. Mater. Chem. A. – 2019. – V. 7. – № 44. – P. 25537-25547.

194. Lou, X. $GaNb_{11}O_{29}$ Nanowebs as High-Performance Anode Materials for Lithium-Ion Batteries / X. Lou, Q. Fu, J. Xu, X. Liu, C. Lin, J. Han, Y. Luo, Y. Chen, X. Fan, J. Li // ACS Appl. Nano Mater. – 2018. – V. 1. – № 1. – P. 183-190.

195. Li, Y. Electrochemical lithium intercalation in monoclinic $Nb_{12}O_{29}$ / Y. Li, C. Sun, J.B. Goodenough // Chem. Mater. – 2011. – V. 23. – № 9. – P. 2292-2294.

196. Fu, Q. Design, synthesis and lithium-ion storage capability of $Al_{0.5}Nb_{24.5}O_{62}$ / Q. Fu, R. Li, X. Zhu, G. Liang, L. Luo, Y. Chen, C. Lin, X.S. Zhao // J. Mater. Chem. A. – 2019. – V. 7. – № 34. – P. 19862-19871.

197. Zheng, R. Rational construction and decoration of $Fe_{0.5}Nb_{24.5}O_{62-x}$@C nanowires as superior anode material for lithium storage / R. Zheng, Y. Li, H. Yu, T. Liu, M. Xia, X. Zhang, N. Peng, J. Zhang, Y. Bai, J. Shu // Chem. Eng. J. – 2020. – V. 384. – P. 123314.

198. Li, R. Novel $GaNb_{49}O_{124}$ microspheres with intercalation pseudocapacitance for ultrastable lithium-ion storage / R. Li, Y. Pu, J. Xu, Q. Fu, G. Liang, X. Zhu, L. Luo, Y. Chen, C. Lin // Ceram. Int. – 2019. – V. 45. – № 9. – P. 12211-12217.

199. Li, S. Temperature Effects on Electrochemical Energy-Storage Materials: A Case Study of Yttrium Niobate Porous Microspheres / S. Li, J. Gao, Y. Ou, X. Liu, L. Yang, Y. Cheng, J. Zhang, L. Wu, C. Lin, R. Che // Small. – 2023. – V. 19. – № 48. – P. 2303763.

200. Yang, C. Porous $ZrNb_{24}O_{62}$ nanowires with pseudocapacitive behavior achieve high-performance lithium-ion storage / C. Yang, Y. Zhang, F. Lv, C. Lin, Y. Liu, K. Wang, J. Feng, X. Wang, Y. Chen, J. Li, S. Guo // J. Mater. Chem. A. – 2017. – V. 5. – № 42. – P. 22297-22304.

201. Su, M. Electrospinning $In_{0.5}Nb_{24.5}O_{62}$ nanofibers as a novel anode host with superior lithium storage performance / M. Su, Y. Lei, K. He, K. Fu, X. Chen, A. Dou, Y. Zhou, Y. Liu // Electrochim. Acta. – 2023. – V. 463. – P. 142828.

202. Fu, Q. A highly Li^+-conductive $HfNb_{24}O_{62}$ anode material for superior Li^+ storage / Q. Fu, H. Cao, G. Liang, L. Luo, Y. Chen, V. Murugadoss, S. Wu, T. Ding, C. Lin, Z. Guo // Chem. Commun. – 2020. – V. 56. – P. 619-622.

203. Pat. 2696430A1 Europe. Negative electrode for battery, nonaqueous electrolyte battery and battery pack / Harada Y., Takami N., Inagaki H., Yoshida Y.; Kabushiki Kaisha Toshiba (Japan) – 12.02.14, Bull. № 2014/07. – 25 pp.

204. Pham-Cong, D. Electrochemical behavior of interconnected $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ nanoparticles for high-power Li-ion battery anodes / D. Pham-Cong, J. Kim, V.T. Tran, S.J. Kim, S.-Y. Jeong, J.-H. Choi, C.R. Cho // Electrochim. Acta. – 2017. – V. 236. – P. 451-459.

205. Cheng, Q. Bulk $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ as long-life and high-power Li-ion battery anodes / Q. Cheng, J. Liang, Y. Zhu, L. Si, C. Guo, Y. Qian // J. Mater. Chem. A. – 2014. – V. 2. – № 41. – P. 17258-17262.

206. Jat, R.A. Synthesis, characterization and heat capacities of ternary oxides in the Ti–Nb–O system / R.A. Jat, P. Samui, N.K. Gupta, S.C. Parida // Thermochim. Acta. – 2014. – V. 592. – P. 31-36.

207. Voskanyan, A.A. Entropy Stabilization of TiO_2−Nb_2O_5 Wadsley−Roth Shear Phases and Their Prospects for Lithium-Ion Battery Anode Materials / A.A. Voskanyan, M. Abramchuk, A. Navrotsky // Chem. Mater. – 2020. – V. 32. – № 12. – P. 5301-5308.

208. Baek, S.W. Operando Calorimetry Informs the Origin of Rapid Rate Performance in Microwave-Prepared $TiNb_2O_7$ Electrodes / S.W. Baek, K.E. Wyckoff, D.M. Butts, J. Bienz, A. Likitchatchawankun, M.B. Preefer, M. Frajnkovič, B.S. Dunn, Ram Seshadri, L. Pilon // J. Power Sources. – 2021. – V. 490. – P. 229537.

209. Adhami, T. Synthesis and Electrochemical Properties of $TiNb_2O_7$ and $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ Anodes under Various Annealing Atmospheres / T. Adhami, R. Ebrahimi-Kahrizsangi, H.R. Bakhsheshi-Rad, S. Majidi, M. Ghorbanzadeh, F. Berto // Metals. – 2021. – V. 11. – № 6. – P. 983.

210. Oliveira, V.S.G. Ultrafast reaction-sintering of grain size-controlled titanium niobate from TiO_2 and Nb_2O_5 / V.S.G. Oliveira, G.S. Falk, D. Hotza, S.Y.G. González // Int. J. Ceramic Eng. Sci. – 2021. – V. 3. – № 6. – P. 272-278.

211. Aghamohammadi, H. A comprehensive review study on pure titanium niobium oxide as the anode material for Li-ion batteries / H. Aghamohammadi, N. Hassanzadeh, R. Eslami-Farsani // J. Alloys Compd. – 2022. – V. 911. – P. 165117.

212. Chen, C. Recent Progress on Titanium Niobium Oxide as Anode Material for Lithium-Ion Batteries / C. Chen, H. Shi, H. Jiang, J. Zhu // J. Electron. Mater. – 2025. – V. 54. – P. 3346-3369.

213. Liu, G.-Y. In situ sol–gel synthesis of $Ti_2Nb_{10}O_{29}$/C nanoparticles with enhanced pseudocapacitive contribution for a high-rate lithium-ion battery / G.-Y. Liu, Y.-Y. Zhao, Y.-F. Tang, X.-D. Liu, M. Liu, P.-J. Wu // Rare Met. – 2020. – V. 39. – P. 1063-1071.

214. Liu, X. Mesoporous $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ microspheres constructed by interconnected nanoparticles as high performance anode material for lithium ion batteries / X. Liu, M. Liu, Y. Hu, M. Hu, X. Duan, G. Liu, J. Ma // Ceram. Int. – 2019. – V. 45. – № 3. – P. 3574-3581.

215. Jo, C. Block copolymer directed ordered mesostructured $TiNb_2O_7$ multimetallic oxide constructed of nanocrystals as high power li-ion battery anodes / C. Jo, Y. Kim, J. Hwang, J. Shim, J. Chun, J. Lee // Chem. Mater. – 2014. – V. 26. – № 11. – P. 3508-3514.

216. Fei, L. SBA-15 confined synthesis of $TiNb_2O_7$ nanoparticles for lithium-ion batteries / L. Fei, Y. Xu, X. Wu, Y. Li, P. Xie, S. Deng, S. Smirnov, H. Luo // Nanoscale. – 2013. – V. 5. – № 22. – P. 11102-11107.

217. Li, H. Three-dimensionally ordered porous $TiNb_2O_7$ nanotubes: a superior anode material for next generation hybrid supercapacitors / H. Li, L. Shen, J. Wang, S. Fang, Y. Zhang, H. Dou, X. Zhang // J. Mater. Chem. A. – 2015. – V. 3. – № 32. – P. 16785-16790.

218. Lou, S. Superior performance of ordered macroporous $TiNb_2O_7$ anodes for lithium ion batteries: Understanding from the structural and pseudocapacitive insights on achieving high rate capability / S. Lou, X. Cheng, Y. Zhao, A. Lushington, J. Gao, Q. Li, P. Zuo, B. Wang, Y. Gao, Y. Ma, C. Du, G. Yin, X. Sun // Nano Energy. – 2017. – V. 34. – P. 15-25.

219. Li, H.Y. $TiNb_2O_7$ nanowires with high electrochemical performances as anodes for lithium ion batteries / H. Li, Y. Zhang, Y. Tang, F. Zhao, B. Zhao, Y. Hu, H. Murat, S. Gao, L. Liu // Appl. Surf. Sci. – 2019. – V. 475. – P. 942-946.

220. Tao, R. Ionic Liquid-Directed Nanoporous $TiNb_2O_7$ Anodes with Superior Performance for Fast-Rechargeable Lithium-Ion Batteries / R. Tao, G. Yang, E.C. Self, J. Liang, J.R. Dunlap, S. Men, C.-L. Do-Thanh, J. Liu, Y. Zhang, S. Zhao, H. Lyu, A.P. Sokolov, J. Nanda, X.-G. Sun, S. Dai // Small. – 2020. – V. 16. – № 29. – P. 2001884.

221. Babu, B. Studies on kinetics and diffusion characteristics of lithium ions in $TiNb_2O_7$ / B. Babu, M.M. Shaijumon // Electrochim. Acta. – 2020. – V. 345. – P. 136208.

222. Li, H. $TiNb_2O_7$ nanoparticles assembled into hierarchical microspheres as high-rate capability and long-cycle-life anode materials for lithium ion batteries / H. Li, L. Shen, G, Pang, S. Fang, H. Luo, K. Yang, X. Zhang // Nanoscale. – 2015. – V. 7. – № 2. – P. 619-624.

223. Deng, S. $Ti_2Nb_{10}O_{29-x}$ mesoporous microspheres as promising anode materials for high-performance lithium-ion batteries / S. Deng, Z. Luo, Y. Liu, X. Lou, C. Lin, C. Yang, H. Zhao, P. Zheng, Z. Sun, J. Li, N. Wang, H. Wu // J. Power Sources. – 2017. – V. 362. – P. 250-257.

224. Liu, G. Mesoporous $TiNb_2O_7$ microspheres as high performance anode materials for lithium-ion batteries with high-rate capability and long cycle-life / G. Liu, L. Zhao, R. Sun, W. Chen, M. Hu, M. Liu, X. Duan, T. Zhang // Electrochim. Acta. – 2018. – V. 259. – P. 20-27.

225. Cheng, Q. Porous $TiNb_2O_7$ Nanospheres as ultra Long-life and High-power Anodes for Lithium-ion Batteries / Q. Cheng, J. Liang, N. Lin, C. Guo, Y. Zhu, Y. Qian // Electrochim. Acta. – 2015. – V. 176. – P. 456-462.

226. Noh, H. Preparation of a $TiNb_2O_7$ Microsphere Using Formic Acid and Wrapping with Reduced Graphene Oxide for Anodes in Lithium Ion Batteries / H. Noh, W. Choi // J. Electrochem. Soc. – 2016. – V. 163. – P. A1042-A1049.

227. Lou, S. Pseudocapacitive Li^+ intercalation in porous $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ nanospheres enables ultra-fast lithium storage / S. Lou, X. Cheng, J. Gao, Q. Li, L. Wang, Y. Cao, Y. Ma, P. Zuo, Y. Gao, C. Du, H. Huo, G. Yin // Energy Storage Mater. – 2018. – V. 11. – P. 57-66.

228. Aravindan, V. Unveiling $TiNb_2O_7$ as an Insertion Anode for Lithium Ion Capacitors with High Energy and Power Density / V. Aravindan, J. Sundaramurthy, A. Jain, P.S. Kumar, W.C. Ling, S. Ramakrishna, M.P. Srinivasan, S. Madhavi // ChemSusChem. – 2014. – V. 7. – № 7. – P. 1858-1863.

229. Park, H. Porous $TiNb_2O_7$ nanofibers decorated with conductive $Ti_{1-x}Nb_xN$ bumps as a high power anode material for Li-ion batteries / H. Park, T. Song, U. Paik // J. Mater. Chem. A. – 2015. – V. 3. – № 16. – P. 8590-8596.

230. Zhu, W. Oxygen-Defective $TiNb_2O_{7-x}$ Nanochains with Enlarged Lattice Spacing for High-Rate Lithium Ion Capacitor / W. Zhu, B. Zou, C. Zhang, D.H.L. Ng, S.A. El-Khodary, X. Liu, G. Li, J. Qiu, Y. Zhao, S. Yang, J. Lian, H. Li // Adv. Mater. Interfaces. – 2020. – V. 7. – № 16. – P. 2000705.

231. Zhu, Q. Electrospinning oxygen-vacant $TiNb_{24}O_{62}$ nanowires simultaneously boosts electrons and ions transmission capacities toward superior lithium storage / Q. Zhu, J. Jiang, Z. Li, Y. Xu, H. Dou, X. Zhang // Electrochim. Acta. – 2021. – V. 388. – P. 138656.

232. Park, H. Synthesis of hierarchical porous $TiNb_2O_7$ nanotubes with controllable porosity and their application in high power Li-ion batteries / H. Park, D.H. Shin, T. Song, W.I. Park, U. Paik // J. Mater. Chem. A. – 2017. – V. 5. – № 15. – P. 6958-6965.

233. Шутов, А.А. Формование волокнистых фильтрующих мембран методом электропрядения / А.А. Шутов, Е.Ю. Астахов // Журнал технической физики. – 2006. – Т. 76. – №. 8. – С. 132-135.

234. Paulraj, V. Synthesis and electrochemical properties of $TiNb_2O_7$ nanoparticles as an anode material for lithium ion batteries / V. Paulraj, T. Saha, K. Vediappan, K.K. Bharathi // Mater. Lett. – 2021. – V. 304. – P. 130681.

235. Choi, H. Defect engineering of $TiNb_2O_7$ compound for enhanced Li-ion battery anode performances / H. Choi, T. Kim, H. Park // Electrochim. Acta. – 2022. – V. 404. – P. 139603.

236. Yu, F. Fe^{3+}-substitutional doping of nanostructured single-crystal $TiNb_2O_7$ for long-stable cycling of ultra-fast charging anodes / F. Yu, B. Miglani, S. Yuan, R. Yekani, K.H. Bevan, G.P. Demopoulos // Nano Energy. – 2025. – V. 133. – P. 110494.

237. Zhu, S. Facile synthesis of $TiNb_2O_7$ anode material by KOH sub-molten salt method for lithium-ion batteries / S. Zhu, J. Mei, W. Zeng, S. Lu, M. Su, H. Zhan, Y. Huang, S. Yang, Y. Liu // Mater. Lett. – 2024. – V. 360. – P. 135980.

238. Liang, K.-H. Electrochemical characterization of $TiNb_2O_7$ as anode material synthesized using microwave-assisted microemulsion route / K.-H. Liang, S. Som, K.K. Gupta, C.-H. Lu // J. Am. Ceram. Soc. – 2022. – V. 105. – № 12. – P. 7446-7454.

239. Chen, Y. Solution Combustion Synthesis of Submicron-Sized Titanium Niobium Oxide Anodes for High-Rate and Ultrastable Lithium-Ion Batteries / Y. Chen, W. Chen, M. Tong, S. Mi, X. Yao, Z. Zhang, S. Li, X. Guo, C. Zheng, C. Wang, D. Li, Z. Wang // Langmuir. – 2024. – V. 40. – № 1. – P. 975-983.

240. Zhao, H. Novel synthesis of sea urchins-like $TiNb_2O_7$ with hierarchical structure as anode for lithium-ion batteries / H. Zhao, Y. Ren, S. Chen, J. Xu, Z. Lu // Mater. Lett. – 2021. – V. 284. – № 2. – P. 128950.

241. Sturgill, C. Tailored $TiNb_2O_7$ Particle Size, Defects, and Crystallinity Accelerate Lithiation / C. Sturgill, I. Milisavljevic, S.C. Wechsler, M.A. Al Muhit, H.-C. zur Loye, S. Misture, M. Stefik // Chem. Mater. – 2025. – V. 37. – № 2. – P. 624-635.

242. Алексанян, И.Ю. Распылительная сушилка / И.Ю. Алексанян, Ю.А. Максименко, О.Е. Губа, Ю.С. Феклунова // Технологии пищевой и перерабатывающей промышленности АПК – продукты здорового питания. – 2015. – №1. – С. 61-66.

243. Daramalla, V. Growth and characterization of Titanium Niobium Oxide ($TiNb_2O_7$) thin films / V. Daramalla, S.B. Krupanidhi // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. – 2015. – V. 1805. – P. 679.

244. Daramalla, V. Fabrication of $TiNb_2O_7$ thin film electrodes for Li-ion micro-batteries by pulsed laser deposition / V. Daramalla, T.R. Penki, N. Munichandraiah, S.B. Krupanidhi // Mater. Sci. Eng. B. – 2016. – V. 213. – P. 90-97.

245. Daramalla, V. Superior Electrochemical Performance of Amorphous Titanium Niobium Oxide Thin Films for Li-Ion Thin Film Batteries / V. Daramalla, G. Venkatesh, B. Kishore, N. Munichandraiah, S.B. Krupanidhi // J. Electrochem. Soc. – 2018. – V. 165. – № 5. – P. A764-A772.

246. Словарь нанотехнологических и связанных с нанотехнологиями терминов / Под ред. С.В. Калюжного. – М.: Физматлит, 2010. – 528 с.

247. Zhan, R. A Paradigm of Calendaring-Driven Electrode Microstructure for Balanced Battery Energy Density and Power Density / R. Zhan, D. Ren, S. Liu, Z. Chen, X. Liu, W. Wang, L. Fu, X.

Wang, S. Tu, Y. Ou, H. Ge, A.J.Y. Wong, Z.W. Seh, L. Wang, Y. Sun // Adv. Energy Mater. – 2022. – V. 13. – № 2. – P. 2202544.

248. Saritha, D. Studies on electrochemical lithium insertion in isostructural titanium niobate and tantalate phases with shear ReO_3 structure / D. Saritha, U.V. Varadaraju // Mater. Res. Bull. – 2013. – V. 48. – № 7. – P. 2702-2706.

249. Lin, C. $Ru_{0.01}Ti_{0.99}Nb_2O_7$ as an intercalation-type anode material with a large capacity and high rate performance for lithium-ion batteries / C. Lin, S. Yu, S. Wu, S. Lin, Z.-Z. Zhu, J. Li, L. Lu // J. Mater. Chem. A. – 2015. – V. 3. – № 16. – P. 8627-8635.

250. Gao, J. Self-doping $Ti_{1-x}Nb_{2+x}O_7$ anode material for lithium-ion battery and its electrochemical performance / J. Gao, X. Cheng, S. Lou, Y. Ma, P. Zuo, C. Du, Y. Gao, G. Yin // J. Alloy. Compd. – 2017. – V. 728. – P. 534-540.

251. Gao, J. Surface nitrided and carbon coated $TiNb_2O_7$ anode material with excellent performance for lithium-ion batteries / J. Gao, X. Cheng, S. Lou, X. Wu, F. Ding, P. Zuo, Y. Ma, C. Du, Y. Gao, G. Yin // J. Alloys Compd. – 2020. – V. 835. – P. 155241.

252. Zhang, X. Nano silver modified $TiNb_2O_7$ as high-rate lithium-ion storage materials / X. Zhang, Z. Zhang, J. Zhang, W. Mao, K. Bao, Y. Qian // Inorg. Chem. Commun. – 2023. – V. 151. – P. 110422.

253. Sun, S. Plasma-Induced Defect Engineering in $TiNb_2O_7$ for Boosting Lithium-Ion Diffusion / S. Sun, L. Qin, Y. Sun, C. Guo // Energy Fuels. – 2024. – V. 38. – № 3. – P. 2463-2471.

254. Wang, W.L. Solid-state synthesis of $Ti_2Nb_{10}O_{29}$/reduced graphene oxide composites with enhanced lithium storage capability / W.L. Wang, B.-Y. Oh, J.-Y. Park, H. Ki, J. Jang, G.-Y. Lee, H.-B. Gu, M.-H. Ham // J. Power Sources. – 2015. – V. 300. – P. 272-278.

255. Spada, D. Orthorhombic and monoclinic modifications of $FeNb_{11}O_{29}$, as promising anode materials for lithium batteries: Relationships between pseudocapacitive behaviour and structure / D. Spada, I. Quinzeni, M. Bini // Electrochim. Acta. – 2019. – V. 296. – P. 938-944.

256. Zheng, J. Fast and Durable Lithium Storage Enabled by Tuning Entropy in Wadsley–Roth Phase Titanium Niobium Oxides / J. Zheng, R. Xia, C. Sun, N. Yaqoob, Q. Qiu, L. Zhong, Y. Li, P. Kaghazchi, K. Zhao, J.E.t. Elshof, M. Huijben // Small. – 2023. – V. 19. – № 30. – P. 2301967.

257. Le Thanh, D. Downsizing $FeNb_{11}O_{29}$ anode material through ultrafast solid-state microwave-assisted synthesis for enhanced electrochemical performance / D. Le Thanh, A. Guiet, E. Suard, R. Berthelot // J. Solid State Chem. – 2024. – V. 330. – P. 124444.

258. Zheng, R. $FeNb_{11}O_{29}$ nanotubes: Superior electrochemical energy storage performance and operating mechanism / R. Zheng, S. Qian, X. Cheng, H. Yu, N. Peng, T. Liu, J. Zhang, M. Xia, H. Zhu, J. Shu // Nano Energy. – 2019. – V. 58. – P. 399-409.

259. Bini, M. The Doping of $FeNb_{11}O_{29}$ as a Way to Improve Its Electrochemical Performances / M. Bini, I. Quinzeni, D. Spada // ChemistrySelect. – 2019. – V. 4. – № 19. – P. 5656-5661.

260. Chung, W. Carbon-Doped $TiNb_2O_7$ Suppresses Amorphization-Induced Capacity Fading / W. Chung, J.H. Bang // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2022. – V. 14. – № 17. – P. 19365-19375.

261. Inada, R. Li^+ Insertion/Extraction Properties for $TiNb_2O_7$ Single Particle Characterized by a Particle-Current Collector Integrated Microelectrode / R. Inada, R. Kumasaka, S. Inabe, T. Tojo, Y. Sakurai // J. Electrochem. Soc. – 2019. – V. 166. – P. A5157-A5162.

262. Yuan, T. Recent Advances in Titanium Niobium Oxide Anodes for High-Power Lithium-Ion Batteries / T. Yuan, L. Soule, B. Zhao, J. Zou, J. Yang, M. Liu, S. Zheng // Energy Fuels. – 2020. – V. 34. – № 11. – P. 13321-13334.

263. Takami, N. High-energy, fast-charging, long-life lithium-ion batteries using $TiNb_2O_7$ anodes for automotive applications / N. Takami, K. Ise, Y. Harada, T. Iwasaki, T. Kishi, K. Hoshina // J. Power Sources. – 2018. – V. 396. – P. 429-436.

264. Yoon, S. Controlled synthesis of dual-phase carbon-coated $Nb_2O_5/TiNb_2O_7$ porous spheres and their Li-ion storage properties / S. Yoon, S.-Y. Lee, T.L. Nguyen, I.T. Kim, S.-G. Woo, K.Y. Cho // J. Alloys Compd. – 2018. – V. 731. – P. 437-443.

265. Lyu, H. Carbon Coated Porous Titanium Niobium Oxides as Anode Materials of Lithium-Ion Batteries for Extreme Fast Charge Applications / H. Lyu, J. Li, T. Wang, B.P. Thapaliya, S. Men, C.J. Jafta, R. Tao, X.-G. Sun, S. Dai // ACS Appl. Energy Mater. – 2020. – V. 3. – № 6. – P. 5657-5665.

266. Liu, G. Synthesis of $Ti_2Nb_{10}O_{29}$/C composite as an anode material for lithium-ion batteries / G. Liu, B. Jin, R. Zhang, K. Bao, H. Xie, J. Guo, M. Wei, Q. Jiang // Int. J. Hydrogen Energy. – 2016. – V. 41. – № 33. – P. 14807-14812.

267. Yu, H. Carbon layer on the surface of PNb_9O_{25} nanowires offers lots of areas for charge transfer / H. Yu, J. Zhang, R. Zheng, M. Xia, C. Deng, X. Zhang, H. Yan, J. Shu, Z.-B. Wang // Ceram. Int. – 2020. – V. 46. – № 18. – P. 29073-29079.

268. Yang, Y. Facile synthesis of mesoporous $TiNb_2O_7$/C microspheres as long-life and high-power anodes for lithium-ion batteries / Y. Yang, Y. Yue, L. Wang, X. Cheng, Y. Hu, Z.-Z. Yang, R. Zhang, B. Jin, R. Sun // Int. J. Hydrogen Energy. – 2020. – V. 45. – № 22. – P.12583-12592.

269. Liu, X. Design of well-defined porous $Ti_2Nb_{10}O_{29}$/C microspheres assembled from nanoparticles as anode materials for high-rate lithium ion batteries / X. Liu, H. Wang, S. Zhang, G. Liu, H. Xie, J. Ma // Electrochim. Acta. – 2018. – V. 292. – P. 759-768.

270. Yang, Y. Hierarchical porous $TiNb_2O_7$@N-doped carbon microspheres as superior anode materials for lithium ion storage / Y. Yang, Y. Li, K. Liu, K. Zhang, Suying Jin, Yan Bao, Yuxin Fan, Z. Yang, R. Zhang, B. Jin, G. Liu // Int. J. Hydrogen Energy. – 2021. – V. 46. – № 5. – P. 3425-3436.

271. Liu, X. Ionic liquid-assisted synthesis of hierarchical $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ porous microspheres coated by ultrathin N-doped carbon layers for high-performance lithium-ion battery / X. Liu, H. Chen, R. Liu, G. Liu, X. Ji, Y. Feng, J. Ma // Ceram. Int. – 2021. – V. 47. – № 12. – P. 17606-17614.

272. Yang, Y. Polydopamine-derived N-doped carbon-coated porous $TiNb_2O_7$ microspheres as anode materials with superior rate performance for lithium-ion batteries / Y. Yang, Z. Li, R. Zhang, Y. Ding, H. Xie, G. Liu, Y. Fan, Z. Yang, X. Liu // Electrochim. Acta. – 2021. – V. 368. – P. 137623.

273. Yuan, T. A hierarchical $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ composite electrode for high-power lithium-ion batteries and capacitors / T. Yuan, S. Luo, L. Soule, J.-H. Wang, Y. Wang, D. Sun, B. Zhao, W. Li, J. Yang, S. Zheng, M. Liu // Mater. Today. – 2021. – V. 45. – P. 8-19.

274. Wan, G. $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ microspheres coated with ultrathin N-doped carbon layers by atomic layer deposition for enhanced lithium storage / G. Wan, L. Yang, S. Shi, Y. Tang, X. Xu, G. Wang // Chem. Commun. – 2019. – V. 55. – № 4. – P. 517-520.

275. Aghamohammadi, H. A review study on titanium niobium oxide-based composite anodes for Li-ion batteries: Synthesis, structure, and performance / H. Aghamohammadi, N. Hassanzadeh, R. Eslami-Farsani // Ceram. Int. – 2021. – V. 47. – № 19. – P. 26598-26619.

276. Li, S. $TiNb_2O_7$/graphene composites as high-rate anode materials for lithium/sodium ion batteries / S. Li, X. Cao, C.N. Schmidt, Q. Xu, E. Uchaker, Y. Pei, G. Cao // J. Mater. Chem. A. – 2016. – V. 4. – P. 4242-4251.

277. Li, S. Holey graphene-wrapped porous $TiNb_{24}O_{62}$ microparticles as highperformance intercalation pseudocapacitive anode materials for lithium-ion capacitors / S. Li, J. Chen, X. Gong, J. Wang, P.S. Lee // NPG Asia Mater. – 2018. – V. 10. – P. 406-416.

278. Lin, C. Nano-$TiNb_2O_7$/carbon nanotubes composite anode for enhanced lithium-ion storage / C. Lin, L. Hu, C. Cheng, K. Sun, X. Guo, Q. Shao, J. Li, N. Wang, Z. Guo // Electrochim. Acta. – 2018. – V. 260. – P. 65-72.

279. Hu, L. $TiCr_{0.5}Nb_{10.5}O_{29}$/CNTs nanocomposite as an advanced anode material for high-performance Li^+-ion storage / L. Hu, R. Lu, L. Tang, R. Xia, C. Lin, Z. Luo, Y. Chen, J. Li // J. Alloys Compd. – 2018. – V. 732. – P. 116-123.

280. Shen, S. Binder-free carbon fiber/$TiNb_2O_7$ composite electrode as superior high-rate anode for lithium ions batteries / S. Shen, S. Deng, Y. Zhong, J. Wu, X. Wang, X. Xia, J. Tu // Chin. Chem. Lett. – 2017. – V. 28. – № 12. – P. 2219-2222.

281. Tolosa, A. Binder-Free Hybrid Titanium–Niobium Oxide/Carbon Nanofiber Mats for Lithium-Ion Battery Electrodes / A. Tolosa, S. Fleischmann, I. Grobelsek, A. Quade, E. Lim, V. Presser // ChemSusChem. – 2018. – V. 11. – № 1. – P. 159-170.

282. Luo, J. $TiNb_2O_7$ nano-particle decorated carbon cloth as flexible self-support anode material in lithium-ion batteries / J. Luo, J. Peng, P. Zeng, Z. Wu, J. Li, W. Li, Y. Huang, B. Chang, X. Wang // Electrochim. Acta. – 2020. – V. 332. – P. 135469.

283. Tang, Y. Ultrafast and durable lithium ion storage enabled by intertwined carbon nanofiber/$Ti_2Nb_{10}O_{29}$ core-shell arrays / Y. Tang, S. Deng, S. Shi, L. Wu, G. Wang, G. Pan, S. Lin, X. Xia // Electrochim. Acta. – 2020. – V. 332. – P. 135433.

284. Shi, S. Titanium niobate ($Ti_2Nb_{10}O_{29}$) anchored on nitrogen-doped carbon foams as flexible and self-supported anode for high-performance lithium ion batteries / S. Shi, G. Wang, G. Wan, Y. Tang, G. Zhao, Z. Deng, J. Chai, C. Wei, G. Wang // J. Colloid Interface Sci. – 2021. – V. 587. – P. 622-632.

285. Liu, G. Synthesis of Ag-coated $TiNb_2O_7$ composites with excellent electrochemical properties for lithium-ion battery / G. Liu, X. Liu, Y. Zhao, X. Ji, J. Guo // Mater. Lett. – 2017. – V. 197. – P. 38-40.

286. Mao, W. Preparation and Electrochemical Performance of $Ti_2Nb_{10}O_{29}$/Ag Composite as Anode Materials for Lithium Ion Batteries / W. Mao, K. Liu, G. Guo, G. Liu, K. Bao, J. Guo, M. Hu, W. Wang, B. Li, K. Zhang, Y. Qian // Electrochim. Acta. – 2017. – V. 253. – P. 396-402.

287. Joseph, N. Insight into the Li-Storage Property of Surface-Modified $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ Anode Material for High-Rate Application / N. Joseph, H. Fei, C. Bubulinca, M. Jurca, M. Micusik, M. Omastova, P. Saha // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2023. – V. 15. – № 47. – P. 54568-54581.

288. Sui, Y. Kinetics modulation of titanium niobium oxide via hierarchical MXene coating for high-rate and high-energy density lithium-ion half/full batteries / Y. Sui, J. Guo, Z. Li, F. Jiang, X. Xia, H. Geng, Q. Liu, B. Wei, X. Zuo // Appl. Surf. Sci. – 2022. – V. 576. – P. 151890.

289. Wei, J. MXene-encapsulated titanium-niobium oxide microspheres for fast and stable lithium storage / J. Wei, H. Cao, Y. Tian, X. Zhang // Electrochim. Acta. – 2023. – V. 464. – P. 142957.

290. Pham-Cong, D. Synergistically Enhanced Electrochemical Performance of Hierarchical MoS_2/$TiNb_2O_7$ Hetero-nanostructures as Anode Materials for Li-Ion Batteries / D. Pham-Cong, J.H. Choi, J. Yun, A.S. Bandarenka, J. Kim, P.V. Braun, S.Y. Jeong, C.R. Cho // ACS Nano. – 2017. – V. 11. – № 1. – P. 1026-1033.

291. Yin, L. Electrochemical performance of vertically grown WS_2 layers on $TiNb_2O_7$ nanostructures for lithium-ion battery anodes / L. Yin, D. Pham-Cong, I. Jeon, J.-P. Kim, J. Cho, S.-Y. Jeong, H.W. Lee, C.-R. Cho // Chem. Eng. J. – 2020. – V. 382. – P. 122800.

292. Liang, K.-H. Preparation, structural, and characterizations of SnO_2-coated $TiNb_2O_7$ anode materials for lithium-ion batteries / K.-H. Liang, K.K. Gupta, C.-H. Lu, S. Som // J. Am. Ceram. Soc. – 2022. – V. 105. – № 10. – P. 6168-6174.

293. Wang, G. Hierarchical Ti-Nb oxide microspheres with synergic multiphase structure as ultra-long-life anode materials for lithium-ion batteries / G. Wang, Z. Wen, L. Du, Y.-E. Yang, S. Li, J. Sun, S. Ji // J. Power Sources. – 2017. – V. 367. – P. 106-115.

294. Jiang, J. Encapsulating Oxygen-Deficient $TiNb_{24}O_{62}$ Microspheres by N-Doped Carbon Nanolayer Boosts Capacity and Stability of Lithium-Ion Battery / J. Jiang, Z. Li, G. Nie, P. Nie, Z. Pan,

Z. Kou, Q. Chen, Q. Zhu, H. Dou, X. Zhang, J. Wang // Batter. Supercaps. – 2020. – V. 3. – № 12. – P. 1360-1369.

295. Yang, Y. Synchronous Manipulation of Ion and Electron Transfer in Wadsley–Roth Phase Ti-Nb Oxides for Fast-Charging Lithium-Ion Batteries / Y. Yang, J. Huang, Z. Cao, Z. Lv, D. Wu, Z. Wen, W. Meng, J. Zeng, C.C. Li, J. Zhao // Adv. Sci. – 2021. – V. 9. – № 6. – P. 2104530.

296. Deng, S. Oxygen vacancy modulated $Ti_2Nb_{10}O_{29-x}$ embedded onto porous bacterial cellulose carbon for highly efficient lithium ion storage / S. Deng, Y. Zhang, D. Xie, L. Yang, G. Wang, X. Zheng, J. Zhu, X. Wang, Y. Yu, G. Pan, X. Xia, J. Tu // Nano Energy. – 2019. – V. 58. – P. 355-364.

297. Inada, R. Characterization of vacuum-annealed $TiNb_2O_7$ as high potential anode material for lithium-ion battery / R. Inada, T. Mori, R. Kumasaka, R. Ito, T. Tojo, Y. Sakurai // Int. J. Appl. Ceram. Technol. – 2019. – V. 16. – № 1. – P. 264-272.

298. Takashima, T. Characterization of mixed titanium–niobium oxide $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ annealed in vacuum as anode material for lithium-ion battery / T. Takashima, T. Tojo, R. Inada, Y. Sakurai // J. Power Sources. – 2015. – V. 276. – P. 113-119.

299. Zhang, Y. Oxygen vacancy regulated $TiNb_2O_7$ compound with enhanced electrochemical performance used as anode material in Li-ion batteries / Y. Zhang, M. Zhang, Y. Liu, H. Zhu, L. Wang, Y. Liu, M. Xue, B. Li, X. Tao // Electrochim. Acta. – 2020. – V. 330. – P. 135299.

300. Hyde, B.G. David Wadsley's collaboration with Sten Andersson in the 1960s (and with Roth and Gatehouse) / B.G. Hyde // Solid State Sci. – 2003. – V. 5. – № 1. – P. 15-29.

301. Forghany, S.K.E. Reduction of the Titanium Niobium Oxides. I. $TiNb_2O_7$ and $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ / S.K.E. Forghany, J.S. Anderson // J. Solid State Chem. – 1981. – V. 40. – № 2. – P. 136-142.

302. Forghany, S.K.E. X-Ray Microanalysis and High-Resolution Transmission Electron Microscopy of the Reduced Titanium-Niobium Oxides / S.K.E. Forghany, A.K. Cheetham, A. Olsen // J. Solid State Chem. – 1987. – V. 71. – № 2. – P. 305-323.

303. Voskanyan, A.A. Vacancy Control in $TiNb_2O_7$: Implications for Energy Applications / A.A. Voskanyan, K. Jayanthi, A. Navrotsky // Chem. Mater. – 2022. – V. 34. – № 23. – P. 10311-10319.

304. Anderson, J.S. Dislocations and related defects in niobium oxide structures / J.S. Anderson, J.L. Hutchison, F.J. Lincoln // Proc. R. Soc. Lond. A. – 1977. – V. 352. – P. 303-323.

305. Gai, P.L. Double Oxides of Gallium and Niobium / P.L. Gai, J.S. Anderson // Acta Cryst. – 1976. – V. A32. – P. 157-159.

306. Lou, S. Ti-Based Oxide Anode Materials for Advanced Electrochemical Energy Storage: Lithium/Sodium Ion Batteries and Hybrid Pseudocapacitors / S. Lou, Y. Zhao, J. Wang, G. Yin, C. Du, X. Sun // Small. – 2019. – V. 15. – № 52. – P. 1904740.

307. Sun, Y. Optimizing charge dynamics in $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ anode via strategic orbital hybridization and delocalized electronic engineering / Y. Sun, Y. Gao, Z. Chen, J. Yang, T. Yuan, Y. Pang, S. Zheng // J. Colloid Interface Sci. – 2025. – V. 690. – P. 137323.

308. Hsiao, Y.-S. Cr^{3+}-Doped $TiNb_2O_7$ as an advanced anode material for high-performance lithium-ion batteries / Y.-S. Hsiao, L.-Y. Chang, C.-W. Hu, C.-Z. Lu, N.-J. Wu, Y.-L. Chen, T.-H. Hsieh, J.-H. Huang, S.-C. Hsu, H.-C. Weng, C.-P. Chen // Appl. Surf. Sci. – 2023. – V. 614. – P. 156155.

309. Yang, C. Cr^{3+} and Nb^{5+} co-doped $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ materials for high-performance lithium-ion storage / C. Yang, S. Yu, Y. Ma, C. Lin, Z. Xu, H. Zhao, S. Wu, Peng Zheng, Z.-Z. Zhu, J. Li, N. Wang // J. Power Sources. – 2017. – V. 360. – P. 470-479.

310. Lou, X. Exploration of $Cr_{0.2}Fe_{0.8}Nb_{11}O_{29}$ as an advanced anode material for lithium-ion batteries of electric vehicles / X. Lou, Z. Xu, Z. Luo, C. Lin, C. Yang, H. Zhao, P. Zheng, J. Li, N. Wang, Y. Chen, H. Wu // Electrochim. Acta. – 2017. – V. 245. – P. 482-488.

311. Chen, X. $Ni_{0.05}Ti_{1.95}Nb_{10}O_{29}$: an advanced anode material for high-performance lithium-ion storage / X. Chen, M. Su, X. Chen, P. Cui, Y. Zhou, Y. Ji, P. Zhang, Y. Liu // Ionics. – 2024. – V. 30. – P. 3101-3110.

312. Zhao, X. Boron doped $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ nanosheets core/shell arrays as advanced high-energy anode for fast lithium ions storage / X. Zhao, R. Zhang, S. Deng, Q. Zhou, Y. Zhang, C. Huo, S. Lin // J. Power Sources. – 2025. – V. 629. – P. 235944.

313. Muruganantham, R. Highly effective Al-doped titanium niobate porous anode material for rechargeable high-rate Li-ion storage performance / R. Muruganantham, M.-C. Lin, P.K. Wang, B.K. Chang, W.-R. Liu // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. – 2022. – V. 131. – P. 104187.

314. Huang, J. Al^{3+}-doped $FeNb_{11}O_{29}$ anode materials with enhanced lithium-storage performance / J. Huang, Q. Chen, S. Chen, L. Luo, J. Li, C. Lin, Y. Chen // Adv. Compos. Hybrid Mater. – 2021. – V. 4. – P. 733-742.

315. Gao, F. Synergistic internal and external modification of $TiNb_2O_7$ through ion doping and interfacial engineering for high-performance lithium-ion batteries / F. Gao, S. Yang, Z. Zhang, G. Huang, D. Zhang, W. Zeng, H. Zhan, X. Zhou, B. Li, P. He, M. Terrones, Y. Wang // Carbon. – 2025. – V. 238. – P. 120217.

316. Song, H. A Mo-doped $TiNb_2O_7$ anode for lithium-ion batteries with high rate capability due to charge redistribution / H. Song, Y.-T. Kim // Chem. Commun. – 2015. – V. 51. – № 48. – P. 9849-9852.

317. Hsiao, Y.-S. Doping with W^{6+} ions enhances the performance of $TiNb_2O_7$ as an anode material for lithium-ion batteries / Y.-S. Hsiao, C.-W. Chang-Jian, H.C. Weng, H.-H. Chiang, C.-Z. Lu, W.K. Pang, V.K. Peterson, X.-C. Jiang, P.-I. Wu, C.-P. Chen, J.-H. Huang // Appl. Surf. Sci. – 2022. – V. 573. – P. 151517.

318. Wu, Z. Reducing Crystallinity of Micrometer-Sized Titanium−Niobium Oxide through Cation Substitution for High-Rate Lithium Storage / Z. Wu, M. Guo, Y. Yan, H. Dou, W. Zhao, Y. Zhang, S. Li, J. Wu, X. Bin, X. Zhao, X. Yang, D. Ruan // ACS Sustain. Chem. Eng. – 2021. – V. 9. – № 22. – P. 7422-7430.

319. Tian, K. Superimposed Effect of La Doping and Structural Engineering to Achieve Oxygen-Deficient $TiNb_2O_7$ for Ultrafast Li-Ion Storage / K. Tian, Z. Wang, H. Di, H. Wang, Z. Zhang, S. Zhang, R. Wang, L. Zhang, C. Wang, L. Yin // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2022. – V. 14. – № 8. – P. 10478-10488.

320. Li, Y. Strain and doping engineerings unlocking power density and cyclability of microspherical $TiNb_2O_7$ anodes of lithium-ion batteries / Y. Li, J. Yang, T. Su, K. Zhang, Y. Li, M. Manawan, D. Ma, C. Yang, Z. Liu, Z. Shi, C. Ponce de León Albarrán, Y.-W. Zhang, J.H. Pan // J. Energy Chem. – 2025. – V. 108. – P. 827-837.

321. Jin, X. Homovalent doping: An efficient strategy of the enhanced $TiNb_2O_7$ anode for lithium-ion batteries / X. Jin, Y. Deng, H. Tian, M. Zhou, W. Tang, H. Dong, X. Zhang, R. Liu // Green Energy Environ. – 2024. – V. 9. – № 8. – P. 1257-1266.

322. Bian, H. An effective strategy to achieve high-power electrode by tin doping: Sn_x-$TiNb_2O_7$ as a promising anode material with a large capacity and high-rate performance for lithium-ion batteries / H. Bian, J. Gu, Z. Song, H. Gong, Z. Zhang, W. Mao, K. Bao // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. – 2023. – V. 34. – P. 1826.

323. Sieffert, J.M. Improving Li-Ion Anodes with Systematic Elemental Doping in Titanium Niobate / J.M. Sieffert, C.J. Lang, S. Frazzini, N.Z. Galabi, S. Bazylevych, P.L. Sarmiento, M. Abdolhosseini, E. McCalla // Chem. Mater. – 2024. – V. 36. – № 11. – P. 5709-5719.

324. Shannon, R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides / R.D. Shannon // Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Crystallogr. – 1976. – V. 32. – P. 751-767.

325. Toby, B.H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS / B.H. Toby // J. Appl. Crystallogr. – 2001. – V. 34. – P. 210-213.

326. Weppner, W. Determination of the kinetic parameters of mixed-conducting electrodes and application to the system Li_3Sb / W. Weppner, R.A. Huggins // J. Electrochem. Soc. – 1977. – V. 124. – № 10. – P. 1569-1578.

327. Морхова, Е.А. Комбинированные кристаллохимические и квантово-химические методы прогнозирования новых суперионных проводников: дис. … канд. хим. наук: 1.4.4 / Морхова Елизавета Александровна. – Самара, 2022. – 141 с.

328. Wong, L.L. Bond Valence Pathway Analyzer – An Automatic Rapid Screening Tool for Fast Ion Conductors within softBV / L.L. Wong, K.C. Phuah, R. Dai, H. Chen, W.S. Chew, S. Adams // Chem. Mater. – 2021. – V. 33. – № 2. – P. 625-641.

329. Chen, H. SoftBV – a software tool for screening the materials genome of inorganic fast ion conductors / H. Chen, L.L. Wong, S. Adams // Acta Cryst. B – 2019. – V. 75. – P. 18-33.

330. Blatov, V.A. Applied Topological Analysis of Crystal Structures with the Program Package ToposPro / V.A. Blatov, A.P. Shevchenko, D.M. Proserpio // Cryst. Growth Des. – 2014. – V. 14. – № 7. – P. 3576-3586.

331. Kresse, G. Efficient Iterative Schemes for Ab Initio Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set / G. Kresse, J. Furthmüller // Phys. Rev. B: Condens. Matter. – 1996. – V. 54. – P. 11169-11186.

332. Perdew, J.P. Generalized Gradient Approximation Made Simple / J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // Phys. Rev. Lett. – 1996. – V. 77. – P. 3865-3868.

333. Blochl, P.E. Projector Augmented-Wave Method / P.E. Blochl // Phys. Rev. B: Condens. Matter. – 1994. – V. 50. – P. 17953-17979.

334. Okhotnikov, K. Supercell program: A combinatorial structure-generation approach for the local-level modeling of atomic substitutions and partial occupancies in crystals / K. Okhotnikov, T. Charpentier, S. Cadars // Journal of Cheminform. – 2016. – V. 8. – № 1. – P. 1–15.

335. Morkhova, Y.A. Computational Search for Novel Zn-Ion Conductors — A Crystallochemical, Bond Valence, and Density Functional Study / Y.A. Morkhova, M. Rothenberger, T. Leisegang, S. Adams, V.A. Blatov, A.A. Kabanov // J. Phys. Chem. C. – 2021. – V. 125. – № 32. – P. 17590-17599.

336. Kosova, N.V. Effect of Mechanical Activation and Carbon Coating on Electrochemistry of $TiNb_2O_7$ Anodes for Lithium-Ion Batteries / N.V. Kosova, D.Z. Tsydypylov // Batteries. – 2022. – V. 8. – № 6. – P. 52.

337. Пат. 2799067 Российская Федерация, МПК H01M 4/48, H01M 4/131. Способ получения композиционного анодного материала TiNb2O7/C для литий-ионных аккумуляторов / Косова Н.В., Цыдыпылов Д.З.; заявитель и патентообладатель ФГБУН ИХТТМ СО РАН. – опубл. 03.07.23, Бюл. № 19 – 23 с.

338. Tsydypylov, D.Z. Theoretical and experimental study of the structure and electrochemical properties of V-doped $TiNb_2O_7$ anode for lithium-ion batteries / D.Z. Tsydypylov, A.A. Kabanov, Y.A. Morkhova, K.S. Okhotnikov, N.V. Kosova // J. Phys. Chem. C. – 2023. – V. 127. – № 44. – P. 21829-21840.

339. Gerritsen, H.J. Paramagnetic Resonance of V^{4+} in TiO_2 / H.J. Gerritsen, H.R. Lewis // Phys. Rev. – 1960. – V. 119. – P. 1010-1012.

340. Chary, K.V.R. Studies on Catalytic Functionality of V_2O_5/Nb_2O_5 Catalysts / K.V.R. Chary, C.P. Kumar, A. Murali, A. Tripathi, A. Clearfield // J. Mol. Catal. A: Chem. – 2004. – V. 216. – № 1. – P. 139-146.

341. Chester, P.F. Electron Spin Resonance in Semiconducting Rutile / P.F. Chester // J. Appl. Phys. – 1961. – V. 32. – № 10. – P. 2233-2236.

342. Zimmermann, P.H. Temperature Dependence of the EPR Spectra of Niobium-Doped TiO_2 / P.H. Zimmermann // Phys. Rev. B: Condens. Matter. – 1973. – V. 8. – P. 3917-3927.

343. Kuo, C.-K. Effects of Oxygen Vacancy Concentration and Sintering Temperature on Rechargeable Li-Ion Storage Performance of Titanium Niobate Anode Materials / C.-K. Kuo, M.-C. Lin, W.-R. Liu // Ceram. Int. – 2023. – V. 49. – № 4. – P. 7057-7065.

344. Cheetham, A.K. Cation Distributions in Niobium Oxide Block Structures / A.K. Cheetham, R.B. Von Dreele // Nat. Phys. Sci. – 1973. – V. 244. – P. 139-140.

345. Tsydypylov, D.Z. Electrochemical performance of the series of $Fe_xTi_{2-2x}Nb_{10+x}O_{29}$ solid solutions as anodes for lithium-ion batteries [Электронный ресурс] / D.Z. Tsydypylov, A.A. Shindrov, N.V., Kosova // J. Solid State Electrochem. – 2025. – Режим доступа: https://doi.org/10.1007/s10008-025-06344-8.

346. Spada, D. Spectroscopic Techniques and DFT Calculations to Highlight the Effect of Fe^{3+} on the Properties of $FeNb_{11}O_{29}$, Anode Material for Lithium-Ion Batteries / D. Spada, M. Aramini, M. Fittipaldi, A. Cini, M. Fracchia, P. Ghigna, A. Girella, C. Milanese, M. Bini // J. Phys. Chem. C. – 2022. – V. 126. – № 9. – P. 4698-4709.

347. Channing, D.A. A study of iron oxidation processes by Mössbauer spectroscopy / D.A. Channing, M.J. Graham // Corros. Sci. – 1972. – V. 12. – № 3. – P. 271-280.

348. Zboril, R. Iron(III) Oxides from Thermal Processess – Synthesis, Structural and Magnetic Properties, Mössbauer Spectroscopy Characterization, and Applications / R. Zboril, M. Mashlan, D. Petridis // Chem. Mater. – 2002. – V. 14. – № 3. – P. 969-982.

349. Yang, Y. Ten Thousand-Cycle Ultrafast Energy Storage of Wadsley-Roth Phase Fe-Nb Oxides with a Desolvation Promoting Interfacial Layer / Y. Yang, H. Zhu, F. Yang, F. Yang, D. Chen, Z. Wen, D. Wu, M. Ye, Y. Zhang, J. Zhao, Q. Liu, X. Lu, M. Gu, C.C. Li, W. He // Nano Lett. – 2021. – V. 21. – № 22. – P. 9675-9683.

350. Pinus, I. Neutron Diffraction and Electrochemical Study of $FeNb_{11}O_{29}/Li_{11}FeNb_{11}O_{29}$ for Lithium Battery Anode Applications / I. Pinus, M. Catti, R. Ruffo, M.M. Salamone, C.M. Mari // Chem. Mater. – 2014. – V. 26. – № 6. – P. 2203-2209.

351. Iilima, S. Atomic-resolution STEM-EDS studies of cation ordering in Ti-Nb oxide crystals / S. Iijima, I. Ohnishi, Z. Liu // Sci. Rep. – 2021. – V. 11. – P. 18022.