

# Цагаан тугалга (Sn) болон нүүрстөрөгчийн нано мяндсаар (CNF) хольцолсон шпинел $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -ийн бүтэц, шинж чанарын судалгаа

Э.Уранбайгал<sup>1</sup>, А.Мөнхбаатар<sup>1,2</sup>, Л.Сарантуяа<sup>1,\*</sup>, Н.Цогбадрах<sup>2,\*\*</sup>, Г.Сэвжидсүрэн<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ШУА -ийн Физик Технологийн Хүрээлэн, Материал судлалын салбар

<sup>2</sup> Монгол Улсын Их Сургууль, Шинжлэх Ухааны Сургууль, Байгалийн Ухааны Салбар, Физикийн тэнхим

Энэхүү ажилд литийн ионы батарейн анодын материал болох шпинел  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  нэгдлийг цагаан тугалга (Sn) болон нүүрстөрөгчийн нано мяндас (carbon nanofiber) -аар хольцолж  $\text{Li}_{3.9}\text{Sn}_{0.1}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Li}_{3.9}\text{Sn}_{0.1}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{CNF}$  нэгдлүүдийг золь гелийн аргаар гарган авч, дээжүүдийн бүтэц, шинж чанарыг онол болон туршлагын аргуудаар судалсан үр дүнг харуулав. Дээжийн кристалл бүтцийн шинж чанарыг судлахад рентген дифракцийн арга (XRD), нил улаан туяаны спектроскоп (FTIR)-ийн аргуудыг ашиглав. Онолын загварчлалын QUANTUM ESPRESSO багц програмаар Нягтын функционалийн онол дээр суурилсан ab initio квант механикийн аргыг ашиглан кристалл бүтэц ба электрон бүтцийн тооцооллыг гүйцэтгэлээ.  $\text{Li}_{3.9}\text{Sn}_{0.1}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -ийн төлөвийн нягтыг тооцоолоход хориотой бүсийн өргөн цэвэр  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -тай харьцуулахад харьцангуй бага буюу  $E_g=1.35$  эВ байгааг харууллаа.

Түлхүүр үгс: LTO, CNF, золь гелийн арга, НФО, PAW, GGA

## ОРШИЛ

Шпинел  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  нь литийн ионы батарейн анодын материалаар ашиглахад нэн тохиромжтой нэгдэл бөгөөд сүүлийн жилүүдэд хамгийн эрчимтэй судлагдаж буй электродын материалуудын нэг юм. Өнөө үед зөөврийн цахилгаан хэрэгслүүд болон цахилгаан автомашины хэрэглээ ихэссэнтэй зэрэгцэн тэдгээрт ашиглагдах литийн ионы батарейн шинж чанарыг сайжруулах, энергийн багтаамжийг нь ихэсгэх шаардлага улам бүр нэмэгдэж байна. Анодын материалаар хамгийн өргөн хэрэглэгдэж буй графит ( $\text{LiC}_6$ ) нь литийн интеркаляц явагдах үед 10%-ийн эзлэхүүний тэлэлт үзүүлдэг, мөн металл литийн атомууд үүсч электролит болон электродын хооронд үе үүссэнээр батарейн дотоод эсэргүүцэл ихэсгэдэг зэрэг сул талуудтай. Харин шпинел  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  нэгдлийн хувьд  $\text{Li}/\text{Li}^+$  процессын 1.55В хүчдэл үүсгэдэг бөгөөд онолын багтаамж 175 мАц/г байдаг. Мөн литийн интеркаляц явагдах үед ердөө 0.1% -ийн кристалл торын эзлэхүүний тэлэлт үзүүлдэг [1]. Үүнээс гадна  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  нь термодинамикийн хувьд өндөр тогтвортой [2], батарейн системийн эсэргүүцлийг нэмэгдүүлж, цахилгаан цэнэгийн нягтралыг бууруулдаг электрод болон электролит хоорондын үе

үүсгэдэггүй давуу талуудтай. Харин  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  нь цахилгаан дамжууллын коэффициент багатай ( $10^{-8}$ - $10^{-13}$  См см<sup>-1</sup>)<sup>†</sup>, литийн ионы диффузийн коэффициент бага ( $\sim 10^{-12}$  см<sup>2</sup> См<sup>-1</sup>)<sup>†</sup> тул батарейн гаралтын чадал бага байдаг [3]. Эдгээр дутагдалтай талуудыг сайжруулахын тулд олон тооны туршилт болон онолын судалгаагаар  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -ийг шилжилтийн металлуудаар хольцлох, дамжуулагч материалаар хольцлон нийлмэл нэгдэл гарган авах, бөөмийн хэмжээг багасгах зэрэг аргуудыг ашигласан байдаг [1]. Нүүрстөрөгчийн аллотропууд болох графен  $10^8$  См<sup>†</sup>/м, нүүрстөрөгчийн нано хоолой (CNT)  $10^3$ - $10^4$  См/м [4] нүүрстөрөгчийн нано мяндас (CNF)  $10^6$ - $10^7$  См/м [5] утга бүхий өндөр цахилгаан дамжуулалтай байдаг. Эдгээр нүүрстөрөгч агуулсан  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  -ийн нийлмэл нэгдлүүдэд нүүрстөрөгчид нь  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -ийн кластеруудыг хооронд нь холбох гүүр болж, электрон шилжих замыг үүсгэснээр гаралтын чадал болон бүтцийн тогтвортой байдал нэмэгддэг [6]. Туршилтын аргаар  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  -ийг  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$  зэрэг шилжилтийн металлуудаар хольцлосноор [7,8] цахилгаан дамжууллын чадварыг нэмэгдүүлсэн байдаг. Мөн Нягтын функционалийн онолыг ашиглан  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -ийг Cr, Mg [9], Gd [10],  $\text{W}^{6+}$ , Br [11] зэрэг элементүүдээр хольцлон онолын тооцоо хийхэд

\* Electronic address: saraa.ipt@gmail.com

\*\* Tsogbadrakh@num.edu.mn

† См- Цахилгаан дамжууллын нэгж Сименс

цахилгаан дамжуулах шинж чанар сайжирч байсан үр дүн Liu, Zhang нарын ажлуудад хэвлэгдсэн байна. Бид энэхүү ажилд  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -ийн цахилгаан дамжууллыг сайжруулах зорилгоор уг нэгдлийг цагаан тугалга (Sn) болон CNF-ээр хольцлон гарган авсан болно.

## СУДАЛГААНЫ АРГА ЗҮЙ

Химийн синтезийн золь гелийн аргаар  $\text{Li}_{3.9}\text{Sn}_{0.1}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  болон  $\text{Li}_{3.9}\text{Sn}_{0.1}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{CNF}$  нэгдлүүдийг гарган авч физик, химийн шинж шинж чанарыг багажит анализийн арга ашиглан судлан, мөн онолын загварчлал ашиглан уг нэгдлүүдийн электрон бүтцийн тооцооллыг гүйцэтгэлээ.

### I. Туршилтын хэсэг:

#### $\text{Li}_{3.9}\text{Sn}_{0.1}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ нэгдлийг гарган авах химийн синтез.

Литийн ацетат дигидрат ( $\text{LiCH}_3\text{COO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) -аас 0.831 гр, цагаан тугалгын хлорид дигидрат ( $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) -ыг 0.055 гр авч, 50 мл этанолд уусган нэгэн төрлийн болтол соронзон хутгуураар хутгаад, уусмал дээр 3 мл титаны изопророксид ( $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ )-ыг дусал дуслаар нэмж 10 минутын турш соронзон хутгуураар хутгана. Соронзон хутгуурын үйлчлэл дор уусмалыг  $80^\circ\text{C}$  хүртэл халаан, гель үүсгэнэ. Үүссэн гелийг хатаах зууханд  $60^\circ\text{C}$  -т 24 цагийн турш хатаана. Хатаасан дээжийг шаазан тигельд нунтагласны дараа шатаах зууханд  $800^\circ\text{C}$  -т азотын хийн орчинд 12 цаг шатааж,  $\text{Li}_{3.9}\text{Sn}_{0.1}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  нэгдлийг гарган авлаа [12].

#### $\text{Li}_{3.9}\text{Sn}_{0.1}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{CNF}$ нэгдлийг гарган авах химийн синтез

$\text{Li}_{3.9}\text{Sn}_{0.1}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{CNF}$  нийлмэл нэгдлийг гарган авах синтез нь  $\text{Li}_{3.9}\text{Sn}_{0.1}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  нэгдлийг гарган авсан дээрх синтезтэй ижил бөгөөд CNF-аар хольцолсон. Үүнд: 0.831 гр литийн ацетат дигидрат ( $\text{LiCH}_3\text{COO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) болон 0.055 гр цагаан тугалгын хлорид дигидрат ( $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )-ыг 50 мл этанолд уусган бэлтгэнэ. Дараа нь 10 мл этанолд 0.089 гр нунтаг нүүрстөрөгчийн нано мяндас (CNF)-ыг нэмэн хэт авиагаар 1 цаг үйлчлүүлэн, уусмалыг нэгэн төрөл болгоно. Уг уусмалд 3 мл титаны изопророксид ( $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ ) -ыг дусал дуслаар нэмнэ. Бэлтгэсэн уусмалуудыг хольж, 10 мин соронзон хутгуураар хутган, температурыг  $80^\circ\text{C}$ -д барьж гель үүсгэл хутгана. Үүссэн гелийг хатаах

зууханд  $60^\circ\text{C}$  -т 24 цагийн турш хатаав. Дээжийг нунтаглан, шатаах зууханд  $800^\circ\text{C}$  -т азотын хийн орчинд 12 цаг шатаана [13].

#### Гарган авсан дээжүүдийн бүтэц, шинж чанарын судалгаа

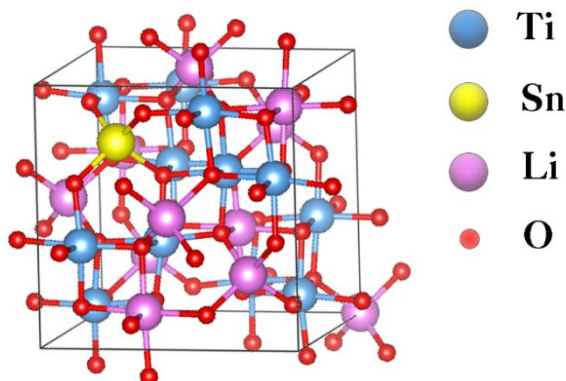
Бид гарган авсан дээжийн кристалл бүтцийн анализыг рентген дифракцийн аргаар  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1.542 \text{ \AA}$ ) анод бүхий Shimadzu Maxima 7000 дифрактометр ашиглан  $0.02^\circ$  алхамаар  $10^\circ - 90^\circ$  өнцгийн хязгаарт гүйцэтгэсэн. Дээжийн кристаллитын дундаж хэмжээг Шерперийн тэгшитгэлээр тооцоолов. Shimadzu IR-Prestige21 фурье хувиргалттай хэт улаан туяаны спектрометр (FTIR)-ийг ашиглан гарган авсан дээжид агуулагдах функциональ бүлгүүдийг хэмжилтийн  $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$  долгионы уртын завсарт тодорхойлов.

### II. Онолын загварчлал

Нягтын функционалын онолд (НФО) тулгуурласан [14,15] QUANTUM ESPRESSO багц програм [16-18]-ын тусламжтай Projector Augmented Wave (PAW) ойролцооллыг ашиглан цагаан тугалга (Sn)-аар хольцолсон шпинел  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -ын электрон бүтцийн тооцооллыг явуулав. Шпинел  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  нэгдэл нь [Li] 8a [ $\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}$ ] 16d [O<sub>4</sub>] 32e бүтэцтэй эгэл үүрэндээ нийт 56 атомыг агуулах бөгөөд Fd-3m огторгуйн бүлэгт харьяалагдана. Онолын загварыг боловсруулахдаа  $\text{Li}_{3.9}\text{Sn}_{0.1}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -ийн стехиометрийн харьцааг хадгалсан бүтцийг байгуулахын тулд эгэл үүрийг 3 дахин авсан 168 атом бүхий супер торыг байгуулж тооцооллыг явуулах шаардлага гарсан. 168 атом агуулсан супер тор бүхий системийг бодоход хэт их цаг хугацаа шаардагдах учир бид  $\text{Li}_{12}\text{Ti}_{12}\text{O}_{32}$  ( $\text{Li}_{4.5}\text{Ti}_{4.5}\text{O}_{12}$ ) стехиометрийн харьцаа бүхий 56 атомтой эгэл торыг сонгосон юм.

Бидний ашигласан туршлагын арга болох Zhang, [13] нарын судалгааны ажилд Sn атомууд нь Li-ийн атомын байршил дээр суусаныг харуулсан бөгөөд энэ нь орлуулах төрлийн хольцлол юм. 1-р зурагт онолын тооцоонд ашигласан кристалл бүтцийг харуулсан бөгөөд энд 8a байршил дахь нэг Li атомыг Sn-ийн атомоор орлуулан  $\text{Li}_{11}\text{Sn}_1\text{Ti}_{12}\text{O}_{32}$  бүтцийг загварчиллаа. Тооцоог гүйцэтгэхэдээ эхний алхамд туршлагын утгууд дээр бэхлэгдсэн торын параметруудийг ашиглаж тогтвортой төлөвийн тооцооллоор системийн үндсэн

төлөвийн энергийг бодуулж, дараачийн алхамд төлөвийн нягт, хориотой бүсийн өргөнийг тооцоолов.



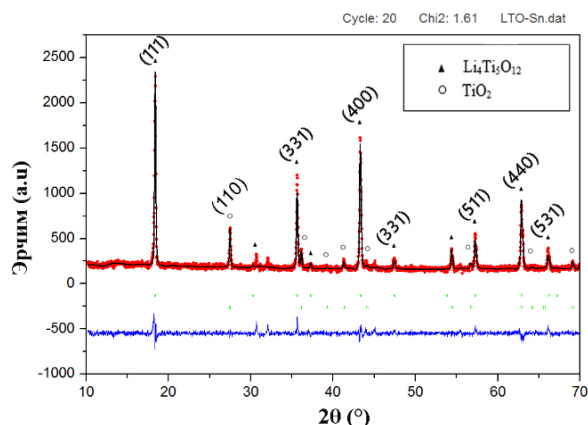
Зураг 1. Sn-аар хольцолсон шпинел  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  нэгдлийн эгэл үүрийн бүтэц.

Суурь материал  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  болон хольцлогч атом Sn-ийн  $\text{Li}(1s^22s^1)$ ,  $\text{Ti}(3s^23p^63d^24s^1)$ ,  $\text{O}(2s^22p^4)$ ,  $\text{Sn}(4d^{10}5s^25p^2)$  валентын электронуудыг псевдопотенциалаар сонгон авч кристалл бүтцийн торын тогтмол болон атомуудын байршлыг зааж өгсөн. Тайралтын энергийг 40 Ry ба Monkroost-Pack схемийг 56 атомтой системд  $5 \times 5 \times 5$  байхаар сонгож авав [19]. Нягтын матрицийн нийлэлтийг тооцооллыг энергийн алдааны утга  $10^{-6}$ -аас бага болоход зогсоохоор тохируулсан болно [20, 21].

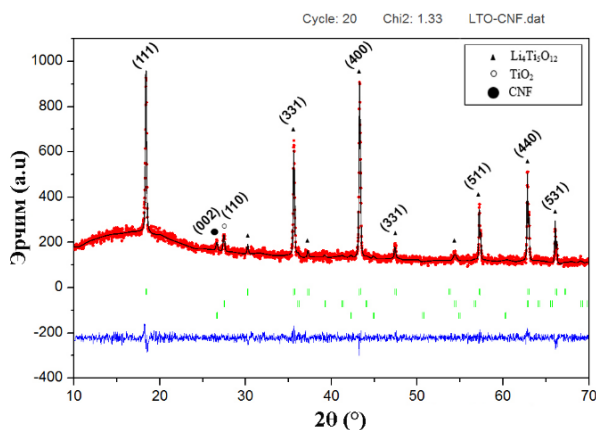
## ҮР ДҮН БА ХЭЛЭЛЦҮҮЛЭГ

Гарган авсан дээжүүдийн кристалл бүтцийг рентген дифракцийн арга ашиглан тодорхойлоход  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -96.7%,  $\text{TiO}_2$ -3.27% тус тус агуулагдаж байв. Рентген дифракцийн анализийг бид FullProf Suite програм ашиглан Ритвельдийн аргаар боловсруулалт хийв. Энд гарган авсан хоёр дээж нь CNF агуулсан эсэхээс үл хамааран кристалл бүтцийн хувьд өөрчлөлт гараагүй. Тэдгээр нь Fd-3m огторгуйн бүлэгт харьяалагдах, куб хэлбэрийн кристалл тор бүхий, торын параметр  $\text{Li}_{3.9}\text{Sn}_{0.1}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  -ийн хувьд  $a=b=c=8.357\text{\AA}$ ,  $\text{Li}_{3.9}\text{Sn}_{0.1}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  /CNF  $a=b=c=8.358\text{\AA}$  гарсан нь бусад судалгааны үр дүнгүүдтэй тохирч байв [22]. 2-р зураг болон 3-р зургаас харахад бидний гарган авсан дээжүүдийн рентген диффрактограммд  $2\theta = 18.4^\circ, 35.6^\circ, 43.3^\circ, 47.4^\circ, 57.2^\circ, 62.8^\circ, 66.1^\circ$  өнцгийн утгууд дээр өндөр цэвэршилт бүхий  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -ийн пик илэрсэн байна. Мөн CNF агуулсан дээжийн хувьд  $2\theta = 27^\circ$  утгад илэрсэн

нүүрстөрөгчийн пийк нь CNF нэгдэл агуулж байгааг илтгэж байна.



Зураг 2.  $\text{Li}_{3.9}\text{Sn}_{0.1}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  дээжийн рентген дифракцийн хэмжилтийн спектрийн Ритвельд боловсруулалт.



Зураг 3.  $\text{Li}_{3.9}\text{Sn}_{0.1}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /CNF дээжийн рентген дифракцийн хэмжилтийн спектрийн Ритвельд боловсруулалт.

Гарган авсан  $\text{Li}_{3.9}\text{Sn}_{0.1}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  - ийн торын параметр  $8.357\text{\AA}$  бөгөөд цэвэр  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  -ийн  $8.352\text{\AA}$  [23] торын параметрийн утгаас их байна. Энэ нь цагаан тугалгын (Sn) атомын радиус нь лити (Li)-ийн атомын радиусаас их ( $R_{\text{Sn}}=141\text{pm}$ ,  $R_{\text{Li}}=134\text{pm}$ ) бөгөөд цагаан тугалгын (Sn) атом нь  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  нэгдэл дэх Li -ийн атомын байршилд суусантай холбоотойгоор торын параметр ихсэж байна гэж үзлээ.

Хүснэгт 1. Цэвэр  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  болон гарган авсан  $\text{Li}_{3.9}\text{Sn}_{0.1}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$   $\text{Li}_{3.9}\text{Sn}_{0.1}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /CNF нэгдлүүдийн торын параметрийн харьцуулалт.

Торын параметр a (Å)	
Стандарт утга ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ )	8.352 [21]
$\text{Li}_{3.9}\text{Sn}_{0.1}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	8.357
$\text{Li}_{3.9}\text{Sn}_{0.1}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /CNF	8.358

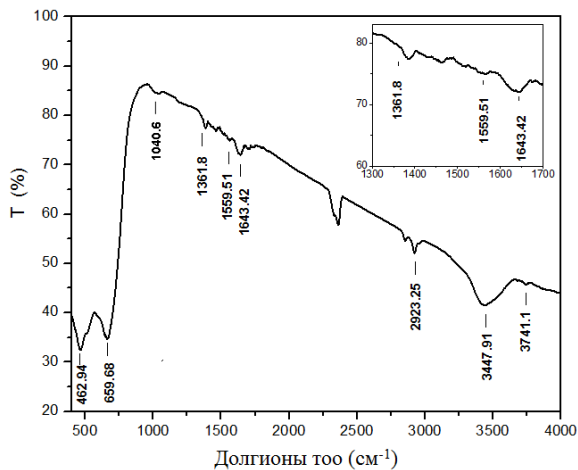
Рентген дифракцийн хэмжилтээс кристаллитын дундаж хэмжээг Шеррерийн тэгшитгэл ашиглан тооцоолоход  $\text{Li}_{3.9}\text{Sn}_{0.1}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /CNF агуулсан дээжийн кристаллитын хэмжээ  $39.97\text{ nm}$  буюу

CNF агуулаагүй дээжээс 1.37 нм-ээр их хэмжээтэй байсан нь (Хүснэгт 3) нарийн мяндас хэлбэр бүхий CNF агуулсантай холбоотой.

Хүснэгт 3. Гарган авсан дээж тус бүрийн кристаллитын хэмжээ.

Дээж	Кристаллитын хэмжээ D (nm)
Li <sub>3.9</sub> Sn <sub>0.1</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	38.604
Li <sub>3.9</sub> Sn <sub>0.1</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub> /CNF	39.972

Li<sub>3.9</sub>Sn<sub>0.1</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>/CNF дээжийн FTIR спектрт 659.68 см<sup>-1</sup>, 462.94 см<sup>-1</sup> шингээлтийн завсаруудад илэрсэн пикүүд нь Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> нэгдлийн бүтэц дэх TiO<sub>6</sub> октаэдрүүдийн тэгш болон тэгш бус хэмыг харуулах бөгөөд шпинел Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> үүссэнийг харуулна [24]. 2926.25 см<sup>-1</sup> дээрх пик нь TiO<sub>2</sub> фазад харгалзана [25]. 1643.42 см<sup>-1</sup> нь хүчтэй C=C холбоог, 1559.51 см<sup>-1</sup> нь C-C холбоонд харгалзана [26]. Мөн 1040.6 см<sup>-1</sup> утга дахь пик нь Li<sub>3.9</sub>Sn<sub>0.1</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> нэгдэл дахь Sn-O холбоонд харгалзана [27]. 4-р зурагт харуулсан нил улаан туяаны шингээлтийн спектрийн 1643.42 см<sup>-1</sup>, 1559.51 см<sup>-1</sup>, 1361.8 см<sup>-1</sup> утгууд нь CNF-д харгалзах пикүүд болно. Эндээс гарган авсан дээж нь шпинел Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, TiO<sub>2</sub> титаны оксид болон CNF нэгдлүүд агуулж байгааг харуулж байна.

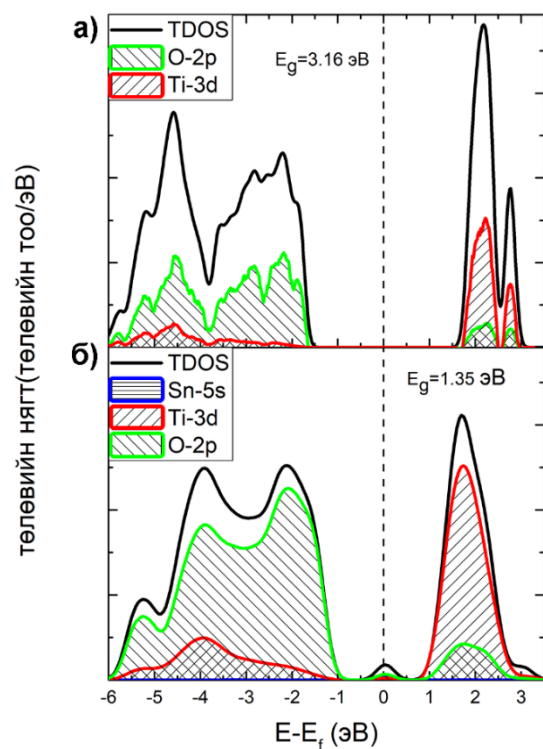


Зураг 4. Li<sub>3.9</sub>Sn<sub>0.1</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>/CNF дээжийн FTIR хэмжилтийн спектр.

**Онолын загварчлалын үр дүн**

Sn-ээр хольцлосон Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> -ийн төлөвийн нягт ба хориотой бүсийн өргөнийг ерөнхий градиент ойролцооллын (GGA) аргаар тооцоолоход хориотой бүсийн өргөн E<sub>g</sub>=1.35 эВ гарсан (зураг 5Б). Энэ нь цэвэр Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> -ийн хориотой бүсийн утга (E<sub>g</sub>=3.16 эВ)-аас [28] багассан

байгаа нь Sn хольцын нөлөөгөөр цахилгаан дамжуулал сайжирч байгааг илтгэж байна. Хориотой бүс нь электроноор дүүргэгдээгүй Ti-3d орбитал болон дүүргэгдсэн O-2p орбиталд харгалзах энергийн утгуудын завсар үүсч байна. Sn-ээр хольцлосон Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>-ийн болон Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>-ийн төлөвийн нягтын энергээс хамаарах хамаарлыг зураг 5-д үзүүлэв. Төлөвийн нягтын графикаас харахад Ферми энергийн түвшинг дайран хольцын шинэ түвшин (impurity level) үүссэн нь Sn-ийн пик гэж үзэж байна. Учир нь энэ түвшин нь Sn-ий 5s орбиталын төлөв дээр проекцолсон төлөвийн нягттай таарч байв (Зураг 5Б).



Зураг 5. А) Цэвэр LTO-ийн нийт төлвийн нягт [20] болон Б) Sn-аар хольцлосон LTO-ийн төлөвийн нягтыг энергиэс хамааруулсан графикуудыг тус тус харуулав. Үүнд нийт төлвийн нягтыг хар өнгөөр, Ti-3d орбиталыг ногоон өнгөөр, O-2p орбиталыг улаан өнгөөр, Sn-5s орбиталыг цэнхэр өнгөөр дүрслэв. Ферми түвшинг тасархай зураасаар харуулав.

**ДҮГНЭЛТ**

Литийн ионы батареин анодын материал болох шпинел Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>-ийг цагаан тугалга (Sn)-аар болон нүүрстөрөгчийн нано мяндас (CNF)-ээр хольцлон нийлмэл материал хэлбэрээр гарган авч бүтэц болон шинж чанарыг судаллаа. Рентген дифракц болон нил улаан туяаны шингээлтийн анализын үр дүнгээс харахад цэвэршилт сайн байв. Мөн НФО-г ашиглан

электрон бүтцийн тооцоог гүйцэтгэхэд  $\text{Li}_{3.9}\text{Sn}_{0.1}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  бүтцийн хориотой бүсийн өргөн 1.35 эВ буюу цэвэр  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -ийн бүсийн өргөнөөс 1.81 эВ-ээр бага утгатай гарсан нь шпинел  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -ийг Sn-аар хольцолсоноор уг материалын цахилгаан дамжуулах чадварыг ихэсгэх боломжтойг харуулж байна.

## ТАЛАРХАЛ

Уг тооцоог гүйцэтгэхэд боломж олгосон ШУА – ийн Математик, Тоон Технологийн хүрээлэнгийн Параллель тооцооллын төвд талархал илэрхийлье.

## АШИГЛАСАН МАТЕРИАЛ

- [1] Nasara, R.N., Lin, Sk. Recent Developments in Using Computational Materials Design for High-Performance  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Anode Material for Lithium-Ion Batteries. *Multiscale Sci. Eng.* 1, 87–107 (2019).
- [2] TF Yi, Y Xie, YR Zhu, RS Zhu, H Shen. Structural and thermodynamic stability of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anode material for lithium-ion battery. *Journal of Power Sources*, (2013).
- [3] Zhao, Bote., Ran, Ran., Liu, Meilin., Shao, Zongping. A comprehensive review of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  -based electrodes for lithium-ion batteries: The latest advancements and future perspectives. *Materials Science and Engineering R* 98, (2015).
- [4] Wang, Y., & Weng, G. J. Electrical Conductivity of Carbon Nanotube- and Graphene-Based Nanocomposites. *Micromechanics and Nanomechanics of Composite Solids*, (2017).
- [5] Sharma, Chandra S., Katepalli, Hari., Sharma, Ashutosh., Madou, Marc. Fabrication and electrical conductivity of suspended carbon nanofiber arrays, (2011).
- [6] Choi, JH., Ryu, WH., Park, K. et al. Multi-layer electrode with nano- $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  aggregates sandwiched between carbon nanotube and graphene networks for high power Li-ion batteries. *Sci Rep* 4, 7334 (2014).
- [7] Hao, YJ., Lai, QY., Lu, JZ. et al. Effects of dopant on the electrochemical properties of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anode materials. *Ionics* 13, 369–373 (2007).
- [8] S. Huang, Z. Wen, X. Zhu, Z. Lin, Effects of dopant on the electrochemical performance of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  as electrode material for lithium-ion batteries. *J. Power Sources* 165, 408–412 (2007).
- [9] D. Liu, C. Ouyang, J. Shu, J. Jiang, Z. Wang, L. Chen, Theoretical study of cation doping effect on the electronic conductivity of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . *Phys. Status Solidi b* 243, 1835–1841 (2006).
- [10] Q. Zhang, M.G. Verde, J.K. Seo, X. Li, Y.S. Meng, Structural and electrochemical properties of Gd-doped  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  as anode material with improved rate capability for lithium-ion batteries. *J. Power Sources* 280, 355–362 (2015).
- [11] Q. Zhang, H. Lu, H. Zhong, X. Yan, C. Ouyang, L. Zhang,  $\text{W}^{6+}$  &  $\text{Br}^-$  codoped  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anode with super rate performance for Li-ion batteries. *J. Mater. Chem. A* 3, 13706–13716 (2015).
- [12] Zhang, Biao., Huang, Zhen-Dong., Sei Woon, Oh., Jang-Kyo Kim. Improved rate capability of carbon coated  $\text{Li}_{3.9}\text{Sn}_{0.1}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  porous electrodes for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, (2011).
- [13] Zhang, Biao., Liu, Yusi., Huang, Zhendong., Oh, Seiwoon., Yu, Yang., Mai, Yiu-Wing., Kim, Jang-Kyo. Urchin-like  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -carbon nanofiber composites for high rate performance anodes in Li-ion batteries. *J. Mater. Chem.*, (2012).
- [14] W. Kohn, L. J. Sham. Self-Consistent equations including exchange and correlation effects, *Physical Review* 140 (1965) A1133-1138.
- [15] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, *Physical Review* 136 (1964) B864-871.
- [16] P. Gianmozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazaoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. D. Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari R. M. Wentzcovich,

- QUANTUM ESPRESSO: A modular and open-source software project for quantum simulations of materials, *J. Phys.: Condens. Matter.* 21 (2009) 395502.
- [17] P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, O. Bunau, M. Buongiorno Nardelli, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, M. Cococcioni, N. Colonna, I. Carnimeo, A. D. Corso, S. de Gironcoli, P. Delugas, R. A. DiStasio Jr, A. Ferretti, A. Floris, G. Fratesi, G. Fugallo, R. Gebauer, U. Gerstmann, F. Giustino, T. Gorni, J. Jia, M. Kawamura, H. -Y. Ko, A. Kokalj, E. Kucukbenli, M. Lazzeri, M. Marsili, N. Marzari, F. Mauri, N. L. Nguyen, H. -V. Nguyen, A. Otero-de-la-Roza, L. Paulatto, S. Ponce, D. Rocca, R. Sabatini, B. Santra, M. Schlipf, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, I. Timrov, T. Thonhauser, P. Umari, N. Vast, X. Wu, S. Baroni, *Advanced Capabilities for Materials Modelling with QUANTUM ESPRESSO*, *J. Phys.: Condens. Matter.* 29 (2017) 465901.
- [18] P. Giannozzi, O. Baseggio, P. Bonfa, D. Brunato, R. Car, I. Carnimeo, C. Cavazzoni, S. de Gironcoli, P. Delugas, F. F. Ruffino, A. Ferretti, N. Marzari, I. Timrov, A. Urru, S. Baron, *QUANTUM ESPRESSO toward the exascale*, *J. Chem. Phys.* 152 (2020) 154105.
- [19] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Special points for brillouin-zone integrations*, *Physical Review B* 13 (1976) 5188-5192.
- [20] P. Giannozzi et al. *Journal of Physics: Condensed matter.* (2009)
- [21] P. Giannozzi et al. *J. Chem. Phys.* **152**, 154105 (2020)
- [22] Mahmoud, Abdelfattah., Amarilla, José Manuel., Lasri, Karima., Saadoun, Ismael. *Influence of the synthesis method on the electrochemical properties of the Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> spinel in Li-half and Li-ion full-cells. A systematic comparison.* *Electrochimica Acta*, (2013).
- [23] Y. Takahashi, K. Kataoka, K. Ohshima, N. Kijima, J. Awaka, K. Kawaguchi, J. Akimoto. *J. Solid State Chem.* (2007).
- [24] Zhou, Jin Hong. *Characterization of surface oxygen complexes on carbon nanofibers by TPD, XPS and FT-IR.* *Carbon*, (2007).
- [25] Erdem, Bedri., Hunsicker, Robert., Simmons, Gary., Sudol, David., Dimonie, Victoria., El-Aasser, Mohamed. *XPS and FTIR Surface Characterization of TiO<sub>2</sub> Particles Used in Polymer Encapsulation* *Langmuir*, (2001).
- [26] Li, Juan. *Microwave solid-state synthesis of spinel Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> nanocrystallites as anode material for lithium-ion batteries.* *Solid State Ionics*, (2007).
- [27] Ritu, Malik., Tomer, Vijay., Duhan, Surender., Nehra, S.P., Rana, Pawan. *One-pot hydrothermal synthesis of porous SnO<sub>2</sub> nanostructures for Photocatalytic degradation of organic pollutants.* *American Scientific Publishers*, (2015)
- [28] Sarantuya Lkhagvajav, Namsrai Tsogbadrakh, Enkhjargal Enkhbayar, Sevjidsuren Galsan, Pagvajav Altantsog. *Structural and electronic properties of the spinel Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>.* *Mong. J. Chem.* (2019).