

На правах рукописи

Матейшина Юлия Григорьевна

Синтез и физико-химические свойства твердых  
растворов  $\text{LiFe}_y\text{Ti}_x\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$  ( $0 \leq x, y \leq 1$ ) со  
структурой шпинели

02.00.21 –химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Новосибирск - 2007

Работа выполнена в Новосибирском государственном университете и в Институте химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской Академии наук.

Научный руководитель:

доктор химических наук,  
ведущий научный сотрудник  
Уваров Николай Фавстович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,  
старший научный сотрудник  
Исупов Виталий Петрович

кандидат химических наук,  
ведущий научный сотрудник  
Леонидов Илья Аркадьевич

Ведущая организация:

Московский государственный университет  
им. М.В.Ломоносова

Защита состоится «21» декабря 2007 г. в 10.00 часов на заседании диссертационного совета Д 003.044.01 в Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН по адресу: 630128 г. Новосибирск, ул. Кутателадзе 18.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии твердого тела и механохимии СО РАН.

Автореферат разослан

«\_\_\_\_» 2007 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
кандидат химических наук

Т.П. Шахтшнейдер

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

Актуальность работы. В последние годы наблюдается устойчивый интерес к литиевым соединениям, способным к обратимому внедрению ионов лития. Для проведения процесса интеркаляции/деинтеркаляции необходимо, чтобы соединение обладало «жесткой» структурой, устойчивой к изменениям химического состава в широком диапазоне концентраций. Еще одним важным условием легкости протекания электрохимического заряда/разряда является одновременное наличие подвижных ионов и электронов в решетке. Примерами таких соединений являются смешанные оксиды со структурой шпинели. Таким образом, шпинели можно рассматривать как удобные модельные системы, исследование которых имеет большое значение для химии твердого тела.

Литий-марганцевая шпинель,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , и системы на ее основе представляют большой практический интерес в качестве катодных материалов литий-ионных аккумуляторов с высокими значениями рабочего напряжения ( $\sim 4$  В отн. Li) и зарядной емкости. В отличие от соединений кобальта и никеля, эти соединения нетоксичны и относительно дешевы. С этой точки зрения литий-марганцевые шпинели, частично замещенные катионами железа, представляют особый интерес, т.к. содержат два 3d катиона, которые могут менять свое зарядовое состояние. Зарядно-разрядные кривые  $\text{LiFe}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$  ( $0 < y \leq 0.5$ ) шпинели характеризуются появлением области потенциала с исключительно высоким значением, 4.7 - 5.1 В, отн. Li [1], которое обусловлено окислительно-восстановительным процессом  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ : с ростом концентрации железа в  $\text{LiFe}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$  область с потенциалом 4 В (окислительно-восстановительный процесс  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ ) сокращается, а область с потенциалом  $\sim 5$  В - расширяется. Учитывая эти данные, можно ожидать, что соединение  $\text{LiFeMnO}_4$  должно обладать максимальным значением зарядной емкости (сравнимое со значением, полученным для  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) с сохранением высокого напряжения 4.7 - 5 В. В литературе нет данных по физико-химическим свойствам этого соединения, что объясняется сложностью его синтеза обычными методами.

Из литературных данных известно о существовании шпинелей  $\text{LiFeTiO}_4$  [2] и  $\text{LiMnTiO}_4$  [3]. С другой стороны, литий-титановые шпинели,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , являются эффективными анодными материалами с относительно низким потенциалом разряда  $\sim 1.7$  - 2 В отн. Li [4]. Таким образом, тройная система  $\text{Li}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Ti})_2\text{O}_4$  интересна тем, что в рамках одной структуры (шпинель, пространственная группа Fd3m) можно выделить области существования шпинелей с различной степенью обращенности, различным электрохимическим поведением и провести целенаправленный поиск материалов с высоким и низким значением ЭДС относительно лития. Материалы тройной системы  $\text{Li}(\text{Fe},\text{Ti},\text{Mn})_2\text{O}_4$  можно использовать для создания твердотельных среднетем-

пературных литиевых источников тока с оксидными шпинельными электродами. Такие батареи могут найти применение в устройствах, работающих при повышенных давлениях, температурах и механических нагрузках.

Целью настоящей работы являлся синтез твердых растворов  $\text{LiFe}_y\text{Ti}_x\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$  ( $0 \leq x, y \leq 1$ ), установление интервалов стабильности шпинельной структуры и изучение влияния распределения катионов по структурным (тетра - и окта -) позициям и транспортных свойств на электрохимические характеристики катодных материалов на основе указанных систем.

Объектами исследования были выбраны твердые растворы  $\text{LiFe}_y\text{Ti}_x\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$  ( $0 \leq x, y \leq 1$ ), синтезированные по керамической методике, методами самовоспламенения (разновидность метода СВС) и золь-гель.

Научная новизна работы заключается в следующем:

Впервые была исследована тройная система  $\text{Li}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ti})_2\text{O}_4$  со структурой шпинели, определены области существования твердых растворов с нормальным, частично-обращенным распределением атомов, выполнены измерения электропроводности, определены зарядовое состояние и распределение катионов железа по структурным позициям шпинелей в твердых растворах. Проведены электрохимические эксперименты в ячейках с жидким электролитом.

Установлена возможность стабилизации кубической структуры шпинелей за счет допирования титаном в широком интервале концентраций.

Продемонстрирована возможность электрохимического модифицирования полученных электродных материалов в твердотельных среднетемпературных электрохимических ячейках с композиционными твердыми электролитами на основе перхлората лития.

Практическая значимость работы:

Получен ряд оригинальных данных, касающихся структуры железо-замещенных литий-марганцевых шпинелей; установлены закономерности влияния метода синтеза на химический и фазовый состав, морфологию полученных частиц, электрические и электрохимические свойства изученных фаз. Эти данные могут быть использованы для разработки новых электродных материалов, а также для создания твердотельных литиевых источников тока с оксидными электродами.

Часть исследований была проведена в сотрудничестве с коллегами из Дельфтского технического университета (Нидерланды) и Санкт-Петербургского государственного университета, - известных центров исследований в области химии и физики твердого тела.

Диссертация выполнена на кафедре химии твердого тела НГУ и в Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН (Лаборатория неравновесных твердофазных систем) при поддержке Минобра-

зования России (грант А03-2.11-845), программы “Развитие научного потенциала высшей школы” (грант № 8320), INTAS (грант № YF 05-109-5341), Министерства образования и науки РФ (контракт 02.513.11.3246), Лаврентьевского гранта СО РАН 2006.

На защиту выносятся следующие положения:

Фазовый состав, структура, распределение катионов железа по структурным позициям и изменение транспортных свойств в тройной системе  $\text{Li}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ti})_2\text{O}_4$ .

Влияние метода синтеза на электрохимические характеристики катодных материалов на основе шпинельных твердых растворов  $\text{LiFe}_y\text{Ti}_x\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$  ( $0 \leq x, y \leq 1$ ).

Новые экспериментальные данные по электрохимическому модифицированию полученных электродных материалов в твердотельных среднетемпературных электрохимических ячейках с композиционными твердыми электролитами.

Апробация работы. Результаты, изложенные в диссертационной работе, докладывались и обсуждались на научных семинарах ИХТТМ СО РАН, а также на различных всероссийских и международных форумах: International Symposium on New Trends in Intercalation Compounds for Energy Storage and Conversion, 205<sup>th</sup> the Electrochemical Society Meeting, 30 April - 2 May 2003, Paris, France; III и IV семинарах СО РАН-УрО РАН (Новосибирск, 2003; Екатеринбург, 2004), II International Conference "Mechanochemical Synthesis and Sintering", 15-17 June 2004, Novosibirsk; 7 и 8 Международных Совещаниях «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела», 16-18 июня 2004 и 13-16 июня 2006 г., Черноголовка; International Conference on Solid State Chemistry, 14-15 Sept. 2004, Prague, Czech Rep.; Всероссийской конференции "Химия твердого тела и функциональные материалы - 2004", Екатеринбург; VIII Международной конференции «Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах», 5-7 октября 2004, Саратов; Всероссийской конференции инновационных проектов аспирантов и студентов "Индустрия наносистем и материалы", 16-17 ноября 2005, Зеленоград; 15<sup>th</sup> International Conference on Solid State Ionics (SSI-15), 17-22 July 2005, Baden-Baden, Germany; V International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying (INCOME-2006), July 3-6, Novosibirsk; Topical Meeting of the European Ceramic Society “Structural Chemistry of Partially Ordered Systems, Nanoparticles and Nanocomposites”, June 27-29, 2006, St. Petersburg; 8<sup>th</sup> International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport (8<sup>th</sup> ISSFIT), 23-27 May 2007, Vilnius, Lithuania; 16<sup>th</sup> International Conference on Solid State Ionic (SSI-16), 1-6 July 2007, Shanghai, China.

Личный вклад автора.

В основу диссертации положены результаты научных исследований, выполненных непосредственно автором в период 2002-2007 гг. Привес-

денные в диссертации результаты получены либо самим автором, либо при его непосредственном участии. В получении и обсуждении некоторых результатов работы принимали участие сотрудники ИХТТМ СО РАН: д.х.н. Ю.Т. Павлюхин, д.х.н. Б.Б. Бохонов, асп. А.С. Улихин; сотрудник ИК СО РАН д.ф.-м.н. С.В. Цыбуля; проф. Э.М. Келдер, д-р. У.Лафонт (Дельфтский технический университет, Нидерланды); к.х.н. А. Селютин (СПбГУ, Санкт - Петербург).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 29 работ, в том числе, 4 статьи в рецензируемых изданиях, 6 статей в сборнике и 19 тезисов докладов российских и международных конференций.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, выводов, списка литературы. Материал изложен на страницах, куда входят рисунка, таблицы. Список цитируемой литературы содержит наименований.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность проводимых исследований, сформулированы цели работы и положения, выносимые на защиту.

В первой главе обобщены имеющиеся литературные данные о кристаллической и электронной структуре, электрических и электрохимических свойствах  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  и твердых растворов, полученных допированием этого соединения различными катионами. Особое внимание уделено свойствам железо- и титанпроизводным литиймарганцевой шпинели. Приведены сведения о нестехиометрии, термодинамической стабильности и транспортным свойствам этих шпинелей. Отмечено, что в литературе не имеется систематических исследований, касающееся кристаллического строения твердых растворов тройной системы  $\text{Li}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ti})_2\text{O}_4$ , отсутствуют данные о влиянии природы второго допирующего агента (титана) на структуру и свойства, не исследованы границы области гомогенности твердых растворов. Дано обоснование выбора объектов исследования и целей работы.

Во второй главе дается описание методик получения образцов, приведены характеристики исходных реактивов и методов исследования.

Методики синтеза. Твердые растворы  $\text{LiFe}_y\text{Ti}_x\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$  ( $0 \leq x, y \leq 1$ ) были синтезированы тремя способами: по керамической методике, методом «auto ignition» и золь-гель методом.

-*Керамическая методика (KM):* реакционные смеси  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  (анатаз) и рентгено-аморфный  $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot x\text{H}_2\text{O}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  подвергались механической обработке в планетарной шаровой мельнице АГО-2 в течение 5 минут. Активированные смеси были прогреты при  $650^\circ\text{C}$  в течение 10 ч на воздухе в корундовых тиглях в печи с программируе-

мым режимом термообработки, охлаждены, спрессованы в таблетки и затем спечены при 750<sup>0</sup>C в течение 15 ч на воздухе.

-*Метод самовоспламенения (MCB)*: является разновидностью метода СВС [5] и заключается в использовании экзотермических окислительно-восстановительных реакций между нитратами металлов и восстановителями (мочевиной или ацетатами). В качестве стартовых реагентов используют нитраты соответствующих металлов: (LiNO<sub>3</sub>, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub> (анатаз), Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O/ Mn(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O). Исходные реагенты смешивались в стехиометрических соотношениях с добавлением расчетного количества мочевины, нагревались на воздухе со скоростью 25<sup>0</sup>/мин до 700<sup>0</sup>C и выдерживались при этой температуре в течение 20 мин. Газовые продукты реакции откачивались из реакционной зоны.

- *Золь-гель метод*: синтез проводили с использованием неионогенного ПАВ Р123 сополимера ( $\mu = 5800$  г/моль). В качестве неорганических предшественников были использованы FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O/FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, LiOH·H<sub>2</sub>O, Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, TiC<sub>12</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub> (изопропил титана). Синтез проходил по следующей схеме: исходные реагенты (из расчета на 1 моль продукта) были смешаны с водным раствором Р123 (0.013 М раствор полиоксиэтилена – полиоксипропилена блочного сополимера). После гомогенизации в раствор приливали эфир C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> (из расчета 12 молей эфира на 1 моль продукта), и полученная суспензия тщательно перемешивалась (24 час) и отстаивалась в течение суток. Осадок отфильтровывали и прокаливали 9 час при 700<sup>0</sup>C.

Полученные образцы были охарактеризованы следующими методами:

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на дифрактометрах ДРОН-4 в Со или Cu K $\alpha$  излучении и Bruker D8 ADVANCE в Cu K $\alpha$  излучении. Съемки проводили в интервале углов 2 $\Theta$ =15-75<sup>0</sup>.

Химический состав определяли методами атомно-абсорбционной спектрофотометрии (Li, Fe, Mn, Ti) на приборе Varian 280 FS. Содержание кислорода определяли методом йодометрического титрования Mn<sup>3+</sup>.

Текстура, морфология и размер частиц были изучены с помощью электронной микроскопии высокого разрешения (приборы Philips CM30T и JEM - 2000FX с катодом LaB<sub>6</sub>, рабочее напряжение 200-300 кВ, держатель – углеродный слой на медной решетке).

Мессбауэровские спектры снимались на установке NZ-640/2 (BHP), температура источника и поглотителя поддерживалась одинаковой (300 К). Значения химического сдвига определялись относительно  $\alpha$ -Fe. Источник излучения - <sup>57</sup>Co в матрице Cr. Процентное содержание окта- и тетра- железа рассчитывали из отношений площадей пиков в спектрах.

Электропроводность образцов измерялась на таблетках по двухэлектродной схеме с серебряными электродами в вакууме  $10^{-2}$  тор или на воздухе прецизионным измерителем Hewlett Packard 4284A Precision LCR-Meter в области температур 300 – 550 К. Температуру контролировали ХА термопарой с точностью  $\pm 0.5$  К.

Электрохимические исследования были проведены в стандартных ячейках типа CR2320 (Hohsen) с жидким электролитом - раствором  $\text{LiPF}_6$  (1М) в EC/DMC (1:2), и металлическим литием в качестве анода. Плотность тока варьировалась в пределах 0.01 - 0.3  $\text{mA}/\text{cm}^2$ . Катодную композицию получали смешением активного материала, поливинилиденфторида (Solvay), аморфного углерода (Carbon black, >99.9%, <1.0  $\mu\text{m}$ ; Alfa) и графита ( $\leq 0.1 \text{ mm}$ ; Fluka), взятых в весовом соотношении 80:10:3:7; с последующей гомогенизацией в 1-метил-2-пирролидоне (NMP, Merck-Schuchardt). Полученную пасту тщательно перемешивали в механическом активаторе в течение 15 минут, затем наносили на алюминиевую фольгу толщиной 200  $\mu\text{m}$  и высушивали при  $80^\circ\text{C}$  в печи до полного испарения растворителя. После чего, алюминиевые полоски прокатывали до толщины 70  $\mu\text{m}$  и из них штамповали дискообразные электроды диаметром 14 мм.

Электрохимическая модификация твердотельных ячеек. Ячейки с твердым композиционным электролитом  $0.5\text{LiClO}_4 - 0.5\text{Al}_2\text{O}_3$  [6] были изготовлены прессованием трехслойной структуры «катод - твердый электролит – анод» под давлением 400 МПа с последующим прогревом в вакууме при  $200^\circ\text{C}$  в течение 1ч. Для увеличения проводимости электродов при приготовлении электродной композиции были использованы высокопроводящие добавки такие, как графит, аморфный углерод, Al, Ni, V в концентрации 10-40 объем. %. Для обеспечения лучшего контакта электрод-электролит в электрод был также добавлен твердый электролит в количестве 10-20 объем. %.

Метод циклической вольтамперометрии. Вольтамперные характеристики ячеек анод /  $0.5\text{LiClO}_4\text{-}0.5\text{Al}_2\text{O}_3$  / катод были получены в диапазоне от 0 до 5 В в вакууме при  $200^\circ\text{C}$  с помощью полярографа РА 2 в диапазоне напряжений 0 – 5В со скоростью развертки 2-10 мВ/сек, значения тока измерялись и передавались в компьютер мультиметром APPA 107.

**В третьей главе обсуждаются результаты химического анализа, проанализированы результаты исследований кристаллической структуры и морфологии.**

Было исследовано около 40 составов, полученных по стандартной керамической методике. С помощью метода атомно-абсорбционной спектрофотометрии было определено содержание основных компонентов соединений: Li, Mn, Fe, Ti. В отдельных системах  $\text{LiFe}^{3+}\text{yMn}^{4+}_{1-\delta}\text{Mn}^{3+}_{1+\delta-y}\text{O}_{4-0.5\delta}$  ( $0 < y < 1$ ) методом йодометрического

окислительно-восстановительного титрования был определен параметр

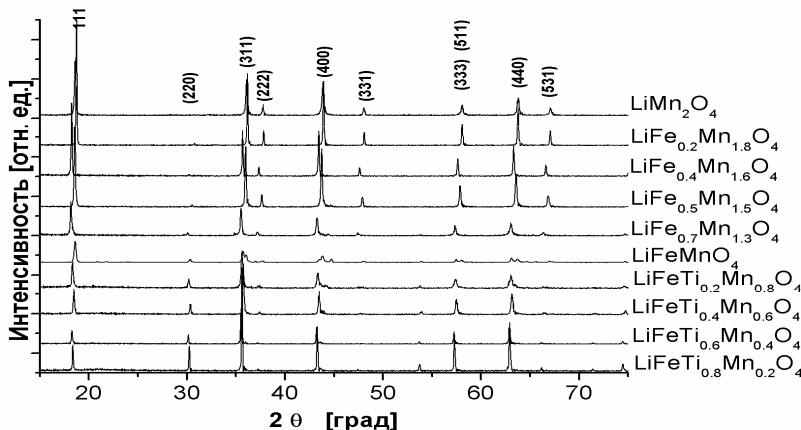
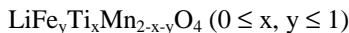


Рис. 1. Порошковые дифрактограммы твердых растворов



кислородной нестехиометрии  $\delta$  ( $\delta_{\max}=0.2$ ). Химические формулы твердых растворов  $\text{LiFe}_y\text{Ti}_{x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$  ( $0 \leq x, y \leq 1$ ), полученных по КМ, близки к теоретическому составу. Наиболее близкие к теоретическим составы были получены в случае использования в качестве исходных реагентов соответствующих оксидов и  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ : максимальное отклонение от стехиометрии по Li составляло 7%, по Fe-8%, по Mn-2.7%, по Ti-1.3%.

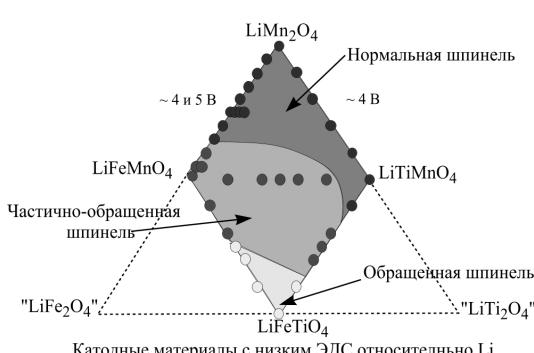


Рис. 2. Области существования шпинелей с различной степенью обращенности в системе  $\text{LiFeTiO}_4 - \text{LiFeMnO}_4 - \text{LiMn}_2\text{O}_4$ .

С помощью рентгенофазового анализа (рис. 1) были определены области существованияmonoфазных составов с нормальным и частично обращенным расположением атомов в структуре в тройной системе

$\text{Li}(\text{Fe},\text{Ti},\text{Mn})_2\text{O}_4$  (рис. 2). Все полученные образцы принадлежат к одному струк-

турному типу – шпинели, с кубической кристаллической решеткой (пространственная группа Fd3m).

Параметр элементарной ячейки,  $a_c$  увеличивается с ростом концентрации железа и титана во всем исследуемом диапазоне составов за исключением узкой области  $0.9 < y < 1.1$ ;  $x = 0$  (рис.3). Значения  $a_c$  для железосодержащих литий - марганцевых шпинелей ( $x = 0$ ;  $0 \leq y \leq 0.5$ ) хорошо согласуются с ранее полученными данными [1]; для  $\text{LiFeTiO}_4$  ( $a_c = 8.362 \pm 0.002 \text{\AA}$ ) – практически совпадает со значением, полученным ранее [2]. На рентгенограммах образцов с составами, близкими к  $\text{LiFeMnO}_4$ , присутствуют слабые дополнительные рефлексы, которые можно отнести к  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ . Параметр кристаллической решетки закаленных образцов выше, возможной причиной данного эффекта является наличие кислородной нестехиометрии. При высокой температуре происходит квазихимическая реакция  $2[\text{Mn}_{\text{Mn}4+}]^x + \text{O}_\text{O}^x \Leftrightarrow 2[\text{Mn}_{\text{Mn}}^{3+}]^x + \text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ , в результате которой концентрация  $\text{Mn}^{3+}$  увеличивается параллельно с увеличением вакансий кислорода.

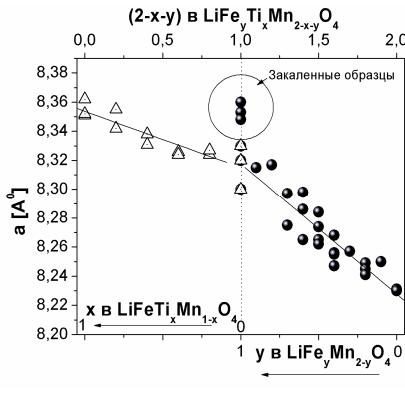


Рис. 3. Зависимость параметра кристаллической решетки твердых растворов  $\text{LiFe}_y \text{Ti}_x \text{Mn}_{2-x-y} \text{O}_4$  ( $0 \leq x, y \leq 1$ ) от концентрации марганца.

Результаты структурных исследований составов  $\text{LiFe}_y \text{Ti}_x \text{Mn}_{2-x-y} \text{O}_4$  ( $0 < x, y < 1$ ), синтезированных методом самовспламенения, представлены на рис.4. Было показано, что монофазные шпинели  $\text{LiFe}_y \text{Ti}_x \text{Mn}_{2-x-y} \text{O}_4$  с помощью этого метода образуются только в диапазоне составов с  $0.1 < y < 0.6$  ( $x=0$ ). При увеличении  $y > 0.6$  наряду с основной шпинельной фазой в системе образуются примесные фазы: если в качестве прекурсора используется  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , то примесь –  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , а использование ацетата марганца приводит к образованию

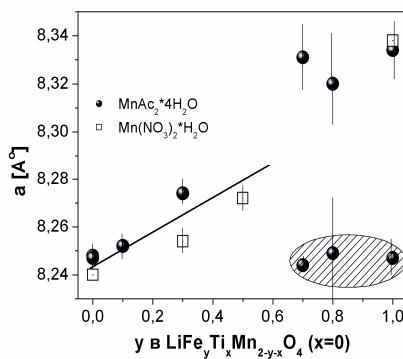


Рис. 4. Зависимость параметра решетки твердых растворов  $\text{LiFe}_y \text{Ti}_x \text{Mn}_{2-x-y} \text{O}_4$  ( $x=0$ ), полученных МСВ, от концентрации железа.

двух шпинельных фаз с различными параметрами кристаллической решетки. Этот эффект объясняется быстрым и слабо контролируемым процессом синтеза при использовании МСВ, в результате чего могут проходить несколько параллельных реакций: разложение нитратов/ацетатов соответствующих металлов, окисление металлов (например,  $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{4+}$ ), что может привести к образованию нескольких продуктов. В случае двухфазных составов ( $y > 0.6$ ), полученных из ацетата марганца, были рассчитаны параметры кристаллических решеток обеих шпинельных фаз. Значения  $a_c$  для примесной шпинельной фазы отмечены заштрихованной областью (рис. 4), вторая шпинельная фаза характеризуется значением параметра кристаллической решетки близкого к  $LiMn_2O_4$ .

Свойства образцов (монофазность, тип структуры), полученных с помощью метода «золь-гель», существенным образом зависят как от условий проведения синтеза, так и от типа исходных реагентов. Поэтому монофазные образцы удалось получить лишь в отдельных случаях. Твердые растворы  $LiFe_yTi_xMn_{2-y-x}O_4$  ( $0 < x, y < 1$ ), полученные МСВ, были исследованы с помощью электронной микроскопии, результаты представлены на рис. 5. Размер частиц  $LiFe_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ , синтезированного из нитратов соответствующих металлов, составляет 50-100 нм (1); размер частиц  $LiFe_{0.7}Mn_{1.3}O_4$  и  $LiTiMnO_4$ , полученных из ацетата марганца, -100-200 нм (2, 3).

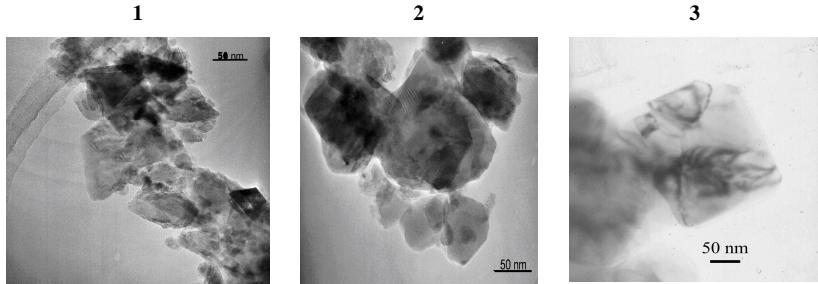


Рис. 5. Электронно-микроскопические снимки образцов, полученных МСВ: из нитрата марганца- $LiFe_{0.5}Mn_{1.5}O_4$  (1); из ацетата марганца- $LiFe_{0.7}Mn_{1.3}O_4$  (2) и  $LiTiMnO_4$  (3).

**В четвертой главе приведены исследования распределения катионов железа по структурным позициям методом мессбауэровской спектроскопии, а также изучения электрических свойств.**

Результаты исследований железосодержащих образцов методом мессбауэровской спектроскопии (рис. 6.) показали, что в ряду  $LiFe_yTi_xMn_{2-y-x}O_4$  ( $0 < y \leq 1, x=0$ ), полученных по керамической методике, наблюдаются следующие закономерности: при увеличении со-

держания железа от 0 до 0,7 практически все катионы железа находятся в октаэдрических 16d –позициях шпинели. В области  $0.7 < y \leq 1$  происходит резкое изменение характера заселенности катионных по-

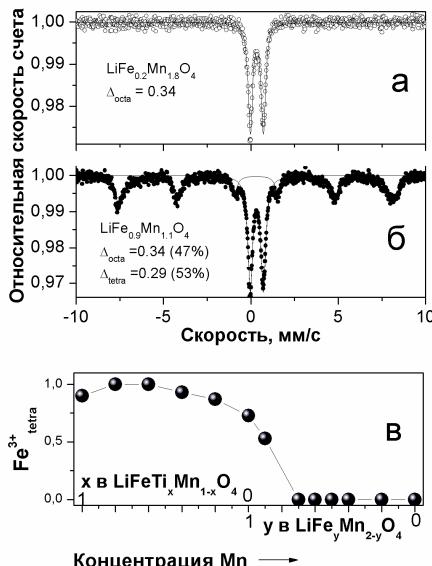


Рис. 6. Мессбауэровские спектры образцов с  $y \leq 0.7$  и  $y > 0.7$  (а и б, соответственно), в – зависимость степени обращенности ( $[\text{Fe}^{3+}_{\text{tetra}}]$ ) от концентрации марганца.

увеличивается с ростом концентрации марганца в диапазоне температур 21–227°C. Энергия активации проводимости уменьшается с уменьшением концентрации марганца от 0.916 эВ (для  $\text{LiFeTiO}_4$ ) до 0.29 эВ (для  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ). Подобное поведение можно объяснить присутствием центров  $\text{Mn}^{3+}$  в катионной подрешетке, образованной ионами марганца  $\text{Mn}^{4+}$ . Ионы  $\text{Mn}^{3+}$  играют роль примесных поляронных центров, обеспечивающих электронный перенос по прыжковому механизму. Проводимость всех составов, синтезированных методом самовоспламенения, ниже, чем в случае использования керамического метода синтеза, что объясняется тем, что электрическую проводимость снимали на неспеченных таблетках для сохранения малых размеров частиц.

зий: появляются тетраэдрически координированные катионы железа, и образуется магнитная фаза. В случае твердых растворов  $\text{LiFe}_y\text{Ti}_x\text{Mn}_{2-y-x}\text{O}_4$  ( $0.1 \leq y \leq 0.5$ ,  $x=0$ ), синтезированных методом самовоспламенения, наблюдаются те же закономерности.

Транспортные свойства полученных по керамической методике твердых растворов  $\text{LiFe}_y\text{Ti}_x\text{Mn}_{2-y-x}\text{O}_4$  ( $0.1 \leq y \leq 1$ ) были исследованы методом комплексного импеданса (рис. 7–8). Отсутствие электродной поляризации указывает на электронный характер проводимости всех образцов. Анализ арениусовых и концентрационных зависимостей показывает, что электрическая проводимость монотонно

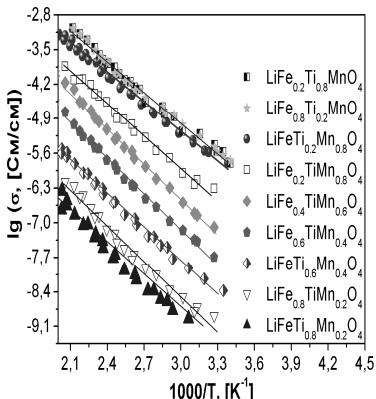


Рис. 7. Арениусовы зависимости проводимости твердых растворов  $\text{LiFe}_y\text{Ti}_x\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$  ( $0 \leq x, y \leq 1$ ), полученных по керамической методике.

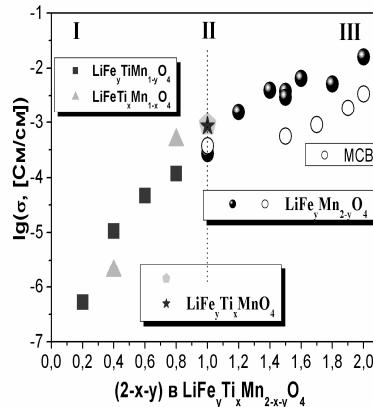
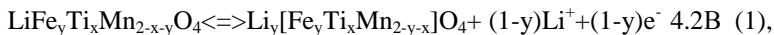


Рис. 8. Зависимость проводимости твердых растворов  $\text{LiFe}_y\text{Ti}_x\text{Mn}_{2-y-x}\text{O}_4$  ( $0 \leq x, y \leq 1$ ) от концентрации марганца при  $203^{\circ}\text{C}$ .

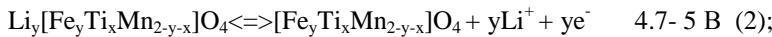
**В пятой главе обсуждаются результаты электрохимических исследований в ячейках с жидкими и твердыми электролитами.**

**Ячейки с жидкими электролитами.** Электрохимические свойства твердых растворов  $\text{LiFe}_y\text{Ti}_x\text{Mn}_{2-y-x}\text{O}_4$  ( $0 \leq x, y \leq 1$ ), синтезированных по КМ и МСВ были исследованы в дисковых ячейках с жидким электролитом и металлическим литием в качестве анода. Циклирование электрохимических ячеек  $\text{Li}/\text{LiFe}_y\text{Ti}_x\text{Mn}_{2-y-x}\text{O}_4$  ( $0 \leq x, y \leq 1$ ) производилось при комнатной температуре в диапазоне электрохимической устойчивости электролита: 3.5 - 4.95 В. Вследствие электрохимического разложения электролита на зарядных кривых исследуемых катодных материалов только часть высоковольтного плато обусловлена зарядом катода. Поэтому в работе обсуждаются только процессы обратимой интеркаляции/деинтеркаляции лития (заряда - разряда катодного материала). На рис. 9 представлены зарядно-разрядные кривые катодных материалов, полученных в работе различными методами. На зарядно-разрядных кривых исследуемых материалов видны плато, соответствующие электрохимическим процессам:

Для катодов на основе железосодержащих составов (рис. 9 (А, Б, Е)): процесс окисления/восстановления марганца  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ :



и последующее извлечение лития за счет пары  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$  по реакции



Для катодов на основе  $\text{LiTiMnO}_4$  (рис. 9 (В, Г)):



Для анодов на основе  $\text{LiFeTiO}_4$  (рис. 9(Д)):



Зарядно-разрядная емкость при 4.0-4.2 В уменьшается с понижением концентрации марганца (III), зарядно-разрядная емкость высоковольтного (при 4.7-5.0 В) плато увеличивается с ростом концентрации железа.

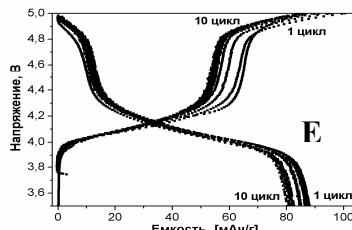
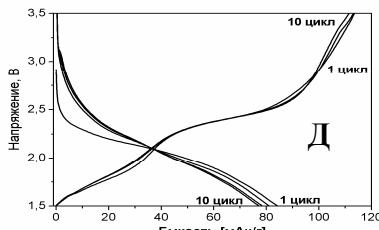
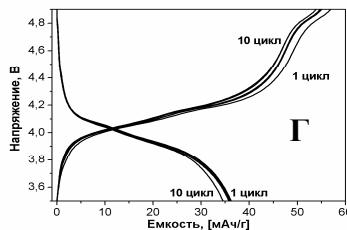
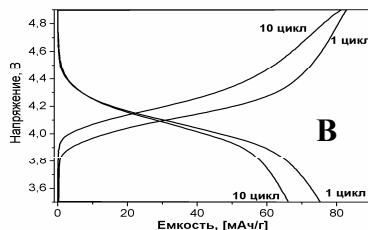
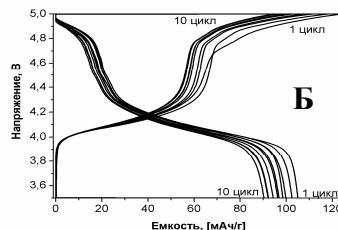
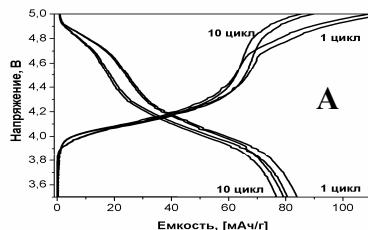


Рис. 9. Сравнение зарядно-разрядных кривых, полученных для катодных материалов  $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (А, Б),  $\text{LiTiMnO}_4$ (В, Г),  $\text{LiFeTiO}_4$  (Д) и  $\text{LiFe}_{0.4}\text{Ti}_{0.1}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (Е), синтезированных по КМ (левый столбец) и МСВ (правый столбец).

Сравнение показывает, что высоковольтное плато присутствует во всех железосодержащих образцах, независимо от метода синтеза. Ка-

тодные материалы, полученные МСВ, дают более высокие значения плотности тока, обладают лучшей циклируемостью и быстрее достигают высоковольтного плато.

Эти особенности объясняются спецификой продуктов, получаемых с помощью метода самовоспламенения: малым размером частиц и узким распределением частиц по размерам. При подготовлении катодной композиции из этих частиц можно получить катоды более однородного состава и уменьшить диффузионные затруднения для процесса извлечения лития.

На рис. 9 (Е) представлены зарядно-разрядные кривые железо-содержащих литиевых шпинелей, допированных малыми добавками титана. Оказалось, что добавление титана приводит к стабилизации кубической шпинельной фазы, что способствует улучшению электрохимической устойчивости катодной композиции при циклировании. Этот эффект, по-видимому, объясняется стабилизирующими влиянием катионов титана на устойчивость катионов  $Mn^{4+}$  (в процессе синтеза) и  $Fe^{4+}$  (в процессе электрохимического заряда).

Электрохимические ячейки с твердым электролитом. Твердотельные электрохимические ячейки могут быть изготовлены любой формы и размеров и использованы непосредственно на воздухе. Они обладают хорошими механическими характеристиками, термической устойчивостью; в результате отсутствия органического растворителя они менее токсичны и более безопасны в работе.

В работе были проведены эксперименты по электрохимическому модифицированию полученных катодных материалов в твердотельной ячейке с композиционным твердым электролитом  $0.5LiClO_4 \cdot 0.5Al_2O_3$ , который обладает высокой литий-ионной проводимостью в области температур  $150\text{--}220^{\circ}C$ . Зарядные кривые ячеек  $Li_5Ti_4O_{12} / 0.5LiClO_4 \cdot 0.5Al_2O_3$  /  $LiMn_2O_4$  (1),  $LiMn_2O_4 / 0.5LiClO_4 \cdot 0.5Al_2O_3 / LiFe_{0.8}Mn_{1.2}O_4$  (2) и  $LiMn_2O_4 / 0.5LiClO_4 \cdot 0.5Al_2O_3 / LiMn_2O_4$  (3) с различными катодами и анодами, полученные при  $190^{\circ}C$ , представлены на рис. 10а. Видно, что если в качестве анода взята шпинель  $Li_5Ti_4O_{12}$ , то ЭДС ячейки составляет 2,2 В, что близко по величине к разности ЭДС ячеек  $Li/Li^+/LiMn_2O_4$  (4 В) и  $Li/Li^+/Li_5Ti_4O_{12}$  (1,7 В). На рис. 10б представлены данные по рентгеновской спектроскопии для катода  $LiFe_{0.8}Mn_{1.2}O_4$ , полученные до (1) и после (2) процесса электрохимического заряда. Сравнение рентгеновских данных показало, что параметр кристаллической решетки  $LiFe_{0.8}Mn_{1.2}O_4$  уменьшается в процессе электрохимической деинтеркаляции лития. Это можно объяснить увеличением концентрации катионов  $Mn^{4+}$ , образующихся в процессе заряда (уравнение (1)) и имеющих меньший размер.

Были исследованы вольтамперные характеристики следующих ячеек с твердым электролитом:

(-)  $LiMn_2O_4 / 0.5LiClO_4 \cdot 0.5Al_2O_3 / LiMn_2O_4 (+)$  (ячейка А),

(-)-Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>/ 0.5LiClO<sub>4</sub>-0.5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / LiFe<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>(+) (ячейка Б);  
Результаты представлены на рис. 11. Во время заряда на электродах протекают следующие реакции:

На аноде:



На катоде:

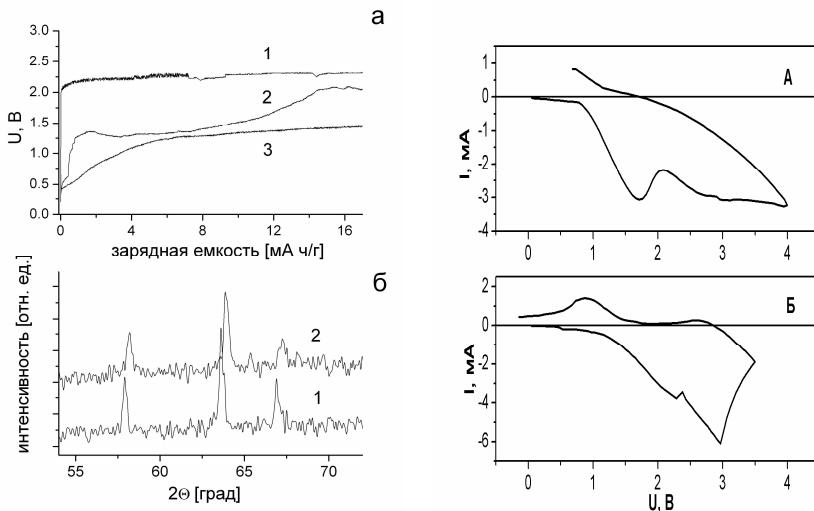
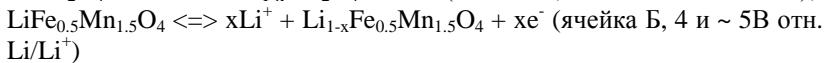
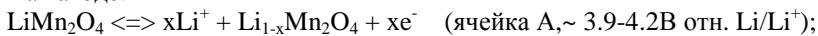


Рис. 10. (а) Зарядные кривые твердотельных ячеек 1-3; (б) данные рентгеновской дифракции для катода LiFe<sub>0.8</sub>Mn<sub>1.2</sub>O<sub>4</sub>, полученные до (1) и после (2) процесса электрохимического заряда. Зарядка производилась в гальваниостатическом режиме при плотности тока 0.02, 0.05, 0.01 мА/см<sup>2</sup>, соответственно; масса активного компонента электрода составляла 7 мг.

Рис. 11 Вольтамперные характеристики твердотельных ЛИТ (ячейки А, Б), полученные при скорости развертки потенциала 10 мВ/с.

При высокой скорости развертки потенциала (10 мВ/с) в ячейке А наблюдается пик при ~1.6 В, соответствующий процессу деинтеркаляции лития из LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (рис. 11 (А)). После цикла зарядки ЭДС ячейки А составляет примерно 1.5 В. Если использовать в качестве катода LiFe<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>, то на кривой присутствует 2 пика, соответств-

вующие электрохимическим процессам  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  и  $Fe^{3+}/Fe^{4+}$ . После цикла зарядки ЭДС ячейки Б составляет ~2.9 В (рис. 11 (Б)).

Недостатком ячеек с твердым композиционным электролитом на основе перхлората лития является плохая циклируемость, что связано с каталитическим действием катодных материалов на разложение перхлората лития и ухудшение контакта электрод-электролит в зарядно-разрядных процессах.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Впервые синтезированы твердые растворы  $LiFe_yTi_xMn_{2-x-y}O_4$  ( $0 \leq x, y \leq 1$ ) со структурой шпинели в широком диапазоне составов по керамической методике, методами самовоспламенения (СВС). Выявлены закономерности влияния исходных реагентов, метода и условий синтеза на физико-химические и электрохимические свойства полученных соединений.

2. Определены области существования шпинельных фаз с нормальным, частично обращенным и обращенным распределением катионов в тройной системе  $Li(Mn,Fe,Ti)_2O_4$ . Уточнены параметры кристаллической решетки.

3. Методами мессбауэровской спектроскопии и рентгеновской дифракции показано, что при малом содержании железа ( $y \leq 0.7$ ) в  $LiFe_yTi_xMn_{2-x-y}O_4$  катионы  $Fe^{3+}$  занимают октаэдрические 16d позиции шпинели. Дальнейшее увеличение концентрации железа приводит к появлению тетраэдрически координированного  $Fe^{3+}$  и образованию магнитной фазы.

4. Обнаружена корреляция между концентрацией катионов марганца и параметрами проводимости твердых растворов  $LiFe_yTi_xMn_{2-x-y}O_4$  ( $0 \leq x, y \leq 1$ ); проводимость носит электронный характер и возрастает с ростом концентрации марганца независимо от степени обращенности шпинелей.

5. Впервые исследованы зарядно-разрядные характеристики катодных материалов, полученных на основе твердых растворов  $LiFe_yTi_xMn_{2-x-y}O_4$  ( $0 \leq x, y \leq 1$ ) в широкой области составов. Показано, что электрохимические свойства катодных материалов существенно зависят от метода синтеза. Катоды, полученные на основе соединений, синтезированных методом самовоспламенения, характеризуются более высокими значениями плотности тока заряда/разряда, обладают лучшей циклируемостью и быстрее достигают высоковольтного плато, что связано, по-видимому, с малым размером частиц полученных соединений (40-200 нм).

6. Осуществлено электрохимическое модификаирование полученных электродных материалов в твердотельных среднетемпературных электрохимических ячейках с композиционными твердыми электролитами на основе перхлората лития.

### **Цитируемая литература**

1. T. Ohzuku, K. Ariyoshi, S. Takeda, Y. Sakai // *Electrochimica Acta*. – 2001. – V. 46. – P. 2327-2336.
2. Crystal structure and electrical properties of  $\text{LiFeTiO}_4$  / M.A. Arillo, M.L. Lopez, E. Perez-Cappe, C. Pico, M.L. Veiga // *Solid State Ionics*. – 1997. – V. 107. – P. 307-312.
3. Structural characterisation and physical properties of  $\text{LiMMnO}_4$  ( $\text{M}=\text{Cr}$ ,  $\text{Ti}$ ) spinels / M.A. Arillo, G. Guello, M.L. López, P. Martin, C. Pico, M.L. Veiga // *Solid State Sciences*. – 2005. – V. 7, Issue 1. – P. 25-32.
4. Li Insertion into  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . Spinel Charge Capability vs. Particle Size in Thin-Film Electrodes / L. Kavan, J. Prochazk, T.M. Spitzer, M. Kalba, M. Zukalova, T. Drezen, M. Gratzel // *J. of The Electrochem. Soc.* – 2003. – V.150 (7). – P. A1000-A1007.
5. А.Г.Мержанов. Процессы горения и синтез материалов. Черноголовка: ИСМАН, 1998, 512 с.
6. Composite solid electrolytes  $\text{LiClO}_4-\text{Al}_2\text{O}_3$  / A.S. Ulihin, N.F. Uvarov, Yu. G. Mateyshina, L.I. Brezhneva, A.A. Matvienko // *Solid State Ionics*. – 2006. – V.177. – P. 2787-2790.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Механохимический синтез железосодержащих литий-марганцевых шпинелей / Ю.Г.Матейшина, Н.Ф.Уваров, Ю.Т.Павлюхин // Химия в интересах устойчивого развития – 2005. – 26. – С. 295-298.
2. Electrochemical modification of spinel oxide materials using lithium solid state electrolyte/ Yu G. Mateyshina, N.F. Uvarov, A.S. Ulihin, Yu T. Pavlyukhin // *Solid State Ionics*. – 2006. – V.177. – P. 2769-2773
3. Composite solid electrolytes  $\text{LiClO}_4-\text{Al}_2\text{O}_3$  / A.S. Ulihin, N.F. Uvarov, Yu. G. Mateyshina, L.I. Brezhneva, A.A. Matvienko // *Solid State Ionics*. – 2006. – V.177. – P. 2787-2790.
4. Solid state electrochemical lithium cells with oxides electrodes and solid composition electrolyte/ Yu. G. Mateyshina, N.F. Uvarov, A.S. Ulihin // Электрохимия -2007. – V.43, №5. – P.634-637.
5. Synthesis and characterization of new iron-containing materials for 5V lithium batteries/ Yu. G. Mateyshina, N. F. Uvarov// In: “New trends in intercalation compounds for energy storage conversion” (ed. by K. Zaghib, C. M. Julien, J. Prakash), Proc. Intern. Symp. – (Paris, France, 30 April - 2 May 2003). – Electrochim. Soc., Pennington. – V. 2003-20. – P.529-533.
6. Электрохимическая модификация шпинелей в твердотельных литиевых ячейках / Ю.Г.Матейшина, Н.Ф.Уваров, Ю.Т.Павлюхин // Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики, Материалы VI Международной конференции. – (Саратов, 5-6 сентября 2005). – Саратов, 2005. - С. 234-236.
7. Твердотельные литиевые электрохимические ячейки с твердым электролитом  $\text{LiClO}_4-\text{Al}_2\text{O}_3$  / Ю.Г.Матейшина, А.С.Улихин, С.А. Чижик, Н.Ф.Уваров// Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики,

Материалы VI Международной конференции. – (Саратов, 5-6 сентября 2005). – Саратов, 2005. - С. 237-239.

8. Нанокомпозитные электролиты для твердотельных литиевых батарей / А.С.Улихин, Ю.Г.Матейшина // Материалы Всероссийской конференции инновационных проектов аспирантов и студентов «Индустрія наносистем и материалы». –(Зеленоград, 16-17 ноября 2005). –Зеленоград, 2005.- С. 207-211.

9. Модифицирование литиевых шпинелей в твердотельных ячейках / Ю.Г. Матейшина, Н.Ф. Уваров // Труды 1-го Международного форума, 6-й Международной конференции Актуальные проблемы современной науки. (12-15 сентября 2005). - С. 98-101.

10. Твердотельные литиевые электрохимические ячейки с твердым электролитом  $\text{LiClO}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$  / Ю.Г. Матейшина, А.С. Улихин // Труды 1-го Международного форума, 6-й Международной конференции Актуальные проблемы современной науки. – (12-15 сентября 2005). - С. 102-104.

11. Synthesis and characterization of new iron-containing materials for 5V lithium batteries / Yu. G. Mateyshina, N. F. Uvarov // International Symposium on New trends in intercalation compounds for energy storage conversion, (Paris, France, 30 April - 2 May, 2003.) Paris, 2003.

12. Mechanochemical synthesis of iron-containing lithium spinels/ Yu.G.Mateyshina, N.F.Uvarov, Yu.T.Pavlyukhin// II Intern. Conf. on Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies "Mechanochemical synthesis and sintering" (Novosibirsk, Russia 15-17 June, 2004), Novosibirsk, 2004. -P.185.

13. Transport properties of solid solutions  $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  / Yu.G.Mateyshina, N.F.Uvarov, Yu.T.Pavlyukhin // 7-th Meeting «Fundamental Problems of Solid State Ionics», (Chernogolovka, Russia, 16-18 June, 2004), Chernogolovka, 2004.

14. Structure and electrochemical properties of solid solutions  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Ti}_1-x\text{Mn}_{x+y}\text{O}_4$  / Yu.G.Mateyshina, N.F.Uvarov, Yu.T.Pavlyukhin // Conf. on Solid State Chemistry (Prague, Czech. Rep., 14-15 Sept. 2004), Prague, 2004.

15. Crystal Structure and Transport Properties of Solid Solutions  $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  / Yu.G.Mateyshina, N.F.Uvarov, Yu.T.Pavlyukhin // 4-th Intern. Conf. on Inorganic Materials (Antwerpen, Belgium, 19-21 Sept. 2004). –Antwerpen, 2004.

16. Исследование твердых растворов  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_{x+y}\text{O}_4$  / Матейшина Ю.Г., Уваров Н.Ф., Павлюхин Ю.Т.// Материалы VIII Международной конференции «Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах», (Екатеринбург, 5-7 октября 2004), Екатеринбург, 2004.

17. Электрохимическое модифицирование шпинелей в твердотельных литиевых ячейках / Ю.Г.Матейшина, Н.Ф.Уваров, Ю.Т.Павлюхин // Материалы VI Междунар. Конф. «Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики», (Саратов, 5-9 сент. 2005 г.), Саратов. – 2005. – С. 234-236.

18. Нанокомпозитные электролиты для твердотельных литиевых батарей / А.С.Улихин, Ю.Г.Матейшина // Материалы Всероссийской конференции инновационных проектов аспирантов и студентов «Индустрія наносистем и материалы», (Зеленоград, 16-17 ноября 2005). Зеленоград. – 2005. – С. 207-211.

19. Модифицирование литиевых шпинелей в твердотельных ячейках / Матейшина Ю.Г., Уваров Н.Ф. // Труды 1-го Международного форума, 6-й Международной конференции «Актуальные проблемы современной науки» 12-15 сентября 2005. – С. 98-101.

20. Твердотельные литиевые электрохимические ячейки с твердым электролитом  $\text{LiClO}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$  / Матейшина Ю.Г., Улихин А.С. // там же. – С. 102-104.
21. Электрохимическое модифицирование шпинелей в литиевых электрохимических ячейках с твердым электролитом  $\text{LiClO}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$  / Ю.Г.Матейшина, Н.Ф.Уваров, Ю.Т.Павлюхин, С.А.Чижик // IV Семинар СО РАН – УрО РАН "Термодинамика и материаловедение" (Новосибирск, 26–28 сентября 2005 г.). – Новосибирск, 2005.
22. Composite solid electrolytes  $\text{LiClO}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$  / A.S.Ulihin, N.F.Uvarov, Yu.G.Mateyshina, L.I.Brezhneva, A.A.Matvienko // XV Intern. Conference on Solid State Ionics (SSI-15), (Baden-Baden, Germany, 17-22 July 2005). – Baden-Baden, 2005. – P.435.
23. Effect of mechanical activation on cation distribution in lithium iron-manganese spinels / Yu.G. Mateyshina, Yu.T. Pavlyukhin, N. F. Uvarov // V International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying (INCOME-2006) (Novosibirsk, Russia, July 3-6 2006). – Novosibirsk, 2006. – P. 124.
24. Solid state electrochemical lithium cells with oxide electrodes and composite solid electrolyte/ Yu.G. Mateyshina, N.F. Uvarov, A.S. Ulihin // Abstracts of 8<sup>th</sup> International Meeting "Fundamental Problems of Solid State Ionics". – Chernogolovka, Russia, June 13-16 2006). – Chernogolovka, 2006. – P.301-302.
25. Nanocomposite solid electrolytes for intermediate temperature lithium batteries / Yu.G.Mateyshina, A.S.Ulihin, N.Yu.Shestakova, N.F.Uvarov // Abstracts of Topical Meeting of the European Ceramic Society "Structural Chemistry of Partially Ordered Systems, Nanoparticles and Nanocomposites". – (St. Petersburg, Russia, June 27-29, 2006). – St. Petersburg, 2006. –P.136.
26. Influence of the chemical nature of nanocrystalline oxide on ionic conductivity of composite solid electrolytes based on  $\text{LiClO}_4$  / A.S. Ulihin, Yu.G.Mateyshina, L.I. Brezhneva, N.F.Uvarov, O.A.Kharlamova, V.P.Isupov // Abstracts of 2 Russian Conference on Nanomaterials (NANO-2007).-(Novosibirsk, Russia, 13-16 March, 2007). – Novosibirsk, 2007. – P. 401.
27. Auto-ignition synthesis and investigation of nanocrystalline complex lithium oxides / Yu.G.Mateyshina, N.F.Uvarov, B.B.Bokhonov, Yu.T.Pavlyukhin, U.Lafont, E.-M. Kelder // Abstracts of 2-nd Russian Conference on Nanomaterials (NANO-2007). – (Novosibirsk, Russia, 13-16 March 2007). –Novosibirsk, 2007. – P. 191.
28. Physical and electrochemical properties of lithium manganese-iron oxides prepared by different methods / Yu.G.Mateyshina, U.Lafont, N.F. Uvarov, E.-M. Kelder // Abstract of 8<sup>th</sup> International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport (8<sup>th</sup> ISSFIT).- (Vilnius, Lithuania, 23-27 May 2007). – Vilnius, 2007. – P. 89.
29. Crystal structure and electrochemical properties of solid solutions in the system  $\text{LiMn}_2\text{O}_4\text{-LiFe}_2\text{O}_4\text{-LiTi}_2\text{O}_4$  / Yu.G.Mateyshina, N.F.Uvarov, B.B.Bokhonov, U.Lafont, E.-M. Kelder // Abstract 16<sup>th</sup> International Conference on Solid State Ionic (SSI-16).- (Shanghai, China, 1-6 July 2007). – Shanghai, 2007. – P.754.

Автор выражает глубокую признательность своему научному руководителю доктору химических наук Уварову Николаю Фавстовичу за внимание, поддержку, терпение, понимание и неоценимую помочь в работе над диссертацией.

Автор искренне благодарен сотрудникам ИХТТМ СО РАН: д.х.н. Ю.Т. Павлюхину, д.х.н. Б.Б. Бохонову, асп. А.С. Улихину; проф. Э.М.Келдеру, д-р. У.Лафонту (Дельфтский технический университет, Нидерланды) за помочь в проведение отдельных исследований и обсуждение полученных результатов.

Автор благодарит сотрудников лаборатории неравновесных твердофазных систем ИХТТМ СО РАН за полезные советы и поддержку.

Автор признателен своим родным и близким за веру, любовь, ободрение и постоянную поддержку.

Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 19.11.2007.

Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура “Times New Roman”.

Печать офсетная. Печ. л. 1,1. Уч.-изд. л. 1,0. Тираж 100.

Заказ № 175

---

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН.

Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090.