

На правах рукописи



Цыдыпылов Дмитрий Зоригтоевич

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

1.4.15. Химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Новосибирск – 2025

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск

Научный руководитель: Доктор химических наук
Косова Нина Васильевна

Официальные оппоненты: **Анимица Ирина Евгеньевна**, доктор химических наук, Институт естественных наук и математики Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург, профессор кафедры физической и неорганической химии

Иванищев Александр Викторович, доктор химических наук, Общество с ограниченной ответственностью «Рэнера», г. Москва, главный научный сотрудник

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург

Защита состоится «26» ноября 2025 г. в 14:00 на заседании диссертационного совета 24.1.148.01 в Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН по адресу: 630090, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Института химии твердого тела и механохимии СО РАН: <http://www.solid.nsc.ru>.

Автореферат разослан «___» октября 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук



Шахтшнейдер Татьяна Петровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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. Среди различных накопителей энергии литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) стали объектом интенсивных исследований с момента их первой коммерциализации в 1991 году. 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.

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. Кроме того, графит не способен работать при высоких скоростях заряда/разряда, что ограничивает его применение в электромобилях.

В последнее время ведется поиск новых оксидных анодных материалов с потенциалом выше 1 В отн. Li^+/Li . Среди таких материалов коммерциализован титанат лития $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ с потенциалом 1,55 В отн. Li^+/Li . Существенным недостатком $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ является низкая теоретическая удельная емкость (175 мАч г^{-1}). Перспективными кандидатами на замену $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ являются смешанные оксиды ниобия (TiNb_2O_7 , $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$, $\text{FeNb}_{11}\text{O}_{29}$ и др.), которые выбраны в качестве объектов данного исследования. Теоретическая удельная емкость данных соединений составляет $388\text{--}400 \text{ мАч г}^{-1}$, что более чем в два раза превышает емкость $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и сравнимо с графитом. Высокие значения удельной емкости могут быть достигнуты за счет многоэлектронного окислительно-восстановительного процесса $\text{Nb}^{5+}/\text{Nb}^{3+}$, 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. Впоследствии стали известны другие анодные материалы на

основе ниобийсодержащих соединений. Во многих работах отдают предпочтение растворным методам синтеза (гидротермальный, золь-гель), 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. 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 (включая низкую электронную проводимость), которые ограничивают их мощностные характеристики. Поэтому в литературе известно множество работ, направленных на их оптимизацию. Основные стратегии улучшения направлены на получение наноразмерных материалов, композитов с электропроводящими материалами, частичном восстановлении и допировании. В литературе известны работы с использованием различных катионов (V^{5+} , Ru^{4+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Mo^{6+}) в качестве допантов для $TiNb_2O_7$. В частности, исследован случай допирования $TiNb_2O_7$ катионами V^{5+} , 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 с получением таким образом изоструктурные соединения, например, $FeNb_{11}O_{29}$, $CrNb_{11}O_{29}$, $AlNb_{11}O_{29}$, $Mg_2Nb_{34}O_{87}$, $Cu_2Nb_{34}O_{87}$, $Ni_2Nb_{34}O_{87}$, $GaNb_{11}O_{29}$. Существует сведения, демонстрирующие 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.

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 полужелатинах;
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 , $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ и $\text{FeNb}_{11}\text{O}_{29}$, который отличается от традиционного твердофазного метода уменьшенной длительностью (4 часа вместо 12–24 часов).
2. Предложен метод получения композиционных материалов $\text{TiNb}_2\text{O}_7/\text{C}$, $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}/\text{C}$ и $\text{FeNb}_{11}\text{O}_{29}/\text{C}$ 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+} ($\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$, $\text{TiNb}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_7$) на электрохимические свойства в литиевых полужелатках. Показано, что улучшение электрохимических свойств достигается для образцов состава $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$, в то время как в случае $\text{TiNb}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_7$ допирование не оказывает существенного влияния на электрохимические свойства.
4. Исследована зависимость электрохимических свойств ряда составов $\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-2x}\text{Nb}_{10+x}\text{O}_{29}$ от содержания железа. Показано, что промежуточные составы демонстрируют более лучшие мощностные характеристики, по сравнению с $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ и $\text{FeNb}_{11}\text{O}_{29}$.

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 , $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ и $\text{FeNb}_{11}\text{O}_{29}$. 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 $\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-2x}\text{Nb}_{10+x}\text{O}_{29}$ 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 , $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ и $\text{FeNb}_{11}\text{O}_{29}$ получены методом механически стимулированного твердофазного синтеза, отличающимся от традиционного твердофазного синтеза уменьшенной длительностью отжига (4 часа вместо 12–24 часов).
2. Композиционные материалы с углеродом $\text{TiNb}_2\text{O}_7/\text{C}$, $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}/\text{C}$ и $\text{FeNb}_{11}\text{O}_{29}/\text{C}$ 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 $\text{Fe}_{0,5}\text{TiNb}_{10,5}\text{O}_{29}$ демонстрирует более лучшие мощностные характеристики, по сравнению с $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ и $\text{FeNb}_{11}\text{O}_{29}$.

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 техническом 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 семинарах ИХТТМ СО РАН, а также на 5 российских и международных конференциях: VI International Conference «Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies» (Novosibirsk, Russia, 2022), Вторая школа молодых ученых «Электрохимические устройства: процессы, материалы, технологии» (Новосибирск, Россия, 2022), VI

Международная научно-практическая конференция «Теория и практика современных электрохимических производств» (Санкт-Петербург, Россия, 2023), Третья школа молодых ученых «Электрохимические устройства: процессы, материалы, технологии» (Новосибирск, Россия, 2023), 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. Обсуждение и анализ полученных результатов были проведены автором совместно с научным руководителем и соавторами публикаций.

Объём и структура 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность темы исследования, представлена степень ее разработанности, обозначены цели и задачи, отражена научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, описаны методология и методы исследования, сформулированы положения, выносимые на защиту; приведена степень достоверности результатов, указана апробация результатов.

В первой главе представлен литературный обзор. В первом разделе описан принцип работы ЛИА. Рассмотрены процессы, протекающие на электродах. Описаны механизмы интеркаляции лития и их связь с формой кривой циклирования. Приведены определения терминов (характеристик), используемых для описания свойств ЛИА.

Во втором разделе представлена классификация известных в литературе анодных материалов для ЛИА с указанием преимуществ и недостатков для каждой группы анодов. Наибольший интерес среди всех анодов представляют интеркаляционные аноды, так как они наименее подвержены деградации по

сравнению с другими анодами. Выбор химических соединений для интеркаляционных анодов ограничен углеродными материалами и оксидами Ti, V и Nb. Среди этих соединений наибольший интерес представляют материалы на основе оксидов титана и ниобия, которым посвящен третий раздел.

В третьем разделе сначала описаны свойства известных анодов на основе соединений титана: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и TiO_2 . Отмечен основной недостаток этих анодов – низкая удельная емкость. Обоснован переход от соединений титана к соединениям ниобия, которые обладают более высокой удельной емкостью, что обусловлено реализацией многоэлектронного окислительно-восстановительного процесса $\text{Nb}^{5+}/\text{Nb}^{3+}$. Далее в третьем разделе приведено подробное описание свойств различных ниобийсодержащих соединений. Рассмотрены смешанные оксиды титана и ниобия, соединения $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$ и $\text{VNb}_9\text{O}_{25}$, и фазы в системе $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{--WO}_3$. Далее следует описание свойств полиморфов Nb_2O_5 . Затем третий раздел заканчивается описанием прочих слабо изученных соединений ниобия, которые представляют меньший интерес из-за неудовлетворительных характеристик при использовании в качестве анодов.

В четвертом разделе рассмотрены известные в литературе методы синтеза оксидных электродных материалов с указанием преимуществ и недостатков. Отмечено, что во многих работах отдают предпочтение растворным методам синтеза, которые сложны и затратны, в то время как простым и масштабируемым твердофазным методом синтеза пренебрегают из-за длительности синтеза при высоких температурах.

В пятом разделе перечислены способы улучшения электрохимических свойств ниобийсодержащих соединений. Особый интерес среди них представляет допирование. Отмечено, что 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. В случае допирования $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ катионами Fe^{3+} не была исследована зависимость электрохимических свойств от содержания железа.

Шестой раздел подводит итоги литературного обзора. На основании анализа литературы выбраны наиболее перспективные анодные материалы: TiNb_2O_7 и $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$. Обоснован выбор катионов для допирования этих соединений.

Во второй главе описаны методики синтеза и модифицирования исследуемых анодных материалов, перечислены применяемые в работе физико-химические методы анализа с указанием используемого оборудования и условий проведения эксперимента.

Для получения TiNb_2O_7 смесь TiO_2 (99,8%, Sigma-Aldrich) и Nb_2O_5 (99,9%, Реахим) подвергали механической обработке в планетарной мельнице АГО-2 в течение 5 минут при ускорении 40g. Отжиг проводили на воздухе в течение 3–4 часов при температуре 900–1100°C. Композиционные материалы с углеродом получали путем диспергирования в мельнице готового продукта с сажей марки «П277» (99,9%, ЦНХТ ИК СО РАН) в соотношении 95:5 в течение 3 минут при ускорении 20g в стальных барабанах с шарами диаметром 5 мм. Синтез допированных составов $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$, $\text{TiNb}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_7$ (где $x = 0,01; 0,05$) и

$\text{Fe}_y\text{Ti}_{2-2y}\text{Nb}_{10+y}\text{O}_{29}$ (где $y = 0,0; 0,4; 0,5; 0,6; 1,0$) проводили аналогично TiNb_2O_7 с добавлением соответствующих количеств V_2O_5 (99 %, Реахим) или $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (99,2 %, Вектон).

Фазовый состав и структуру полученных продуктов исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) с помощью дифрактометра Bruker D8 Advance (Германия). Структуры полученных соединений уточняли методом Ритвельда с использованием программы GSAS. Исследование морфологии образцов проводили при помощи сканирующих электронных микроскопов Hitachi TM-1000 и Hitachi S-3400N (Япония). Элементный анализ образцов осуществляли методом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) с помощью спектрометра Thermo Scientific EDS с детектором Silicon Drift Ultra Dry 30 (США). Гранулометрический анализ полученных порошковых материалов проводили с помощью лазерного анализатора частиц MicroSizer 201A (ООО "ВА Инсталт", Россия). Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) образцов TiNb_2O_7 , допированных V^{5+} , были получены с помощью ЭПР спектрометра Adani SPINSCAN X (Беларусь). Изучение координации атомов и степени окисления ионов железа в образцах $\text{Fe}_y\text{Ti}_{2-2y}\text{Nb}_{10+y}\text{O}_{29}$ проводили с помощью метода спектроскопии ядерного гамма-резонанса (Мессбауэровской спектроскопии) с использованием установки NZ-640/2 (Венгрия).

Электрохимические 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. Из высушенных пленок 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 противоэлектрода в полужайках использовали металлический литий (99,9%, Sigma-Aldrich). Electrodes разделяли стекловолоконным фильтром (Whatman, Grade GF/C), смоченным 1М раствором соли LiPF_6 ($\geq 99,99\%$, Sigma-Aldrich) в смеси этиленкарбоната (безводный, $\geq 99,0\%$, Sigma-Aldrich) с диметилкарбонатом (безводный, $\geq 99,0\%$, Sigma-Aldrich) в соотношении 1:1 по массе в качестве электролита. Герметично собранные ячейки исследовали методами гальваностатического циклирования и гальваностатического прерывистого титрования (GITT).

Анализ путей миграции ионов лития в кристаллических структурах TiNb_2O_7 и $\text{Fe}_y\text{Ti}_{2-2y}\text{Nb}_{10+y}\text{O}_{29}$ проводили методом валентных усилий связи с помощью программного обеспечения softBV. Возможные междоузельные позиции атомов ванадия в структуре TiNb_2O_7 были определены с помощью кристаллохимического анализа, основанного на разбиении кристаллического пространства на полиэдры Вороного с помощью программного пакета ToposPro. Расчеты методом теории функционала плотности (ТФП) проводили с помощью программного комплекса VASP.

Третья глава состоит из трех разделов, в которых обсуждаются полученные результаты работы. **Первый раздел** посвящен исследованию условий синтеза и электрохимических свойств TiNb_2O_7 . Для определения оптимальной температуры твердофазного синтеза отжиг проводили при температурах 900–1100°C в течение 4 часов (Рисунок 1а). Для полученного при 900°C образца можно наблюдать наличие примесных фаз TiO_2 (рутил) и $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$, из чего следует, что TiNb_2O_7 оптимально получать при 1000°C, о чем свидетельствует соответствие дифрактограмм с литературными данными (PDF №77-1374).

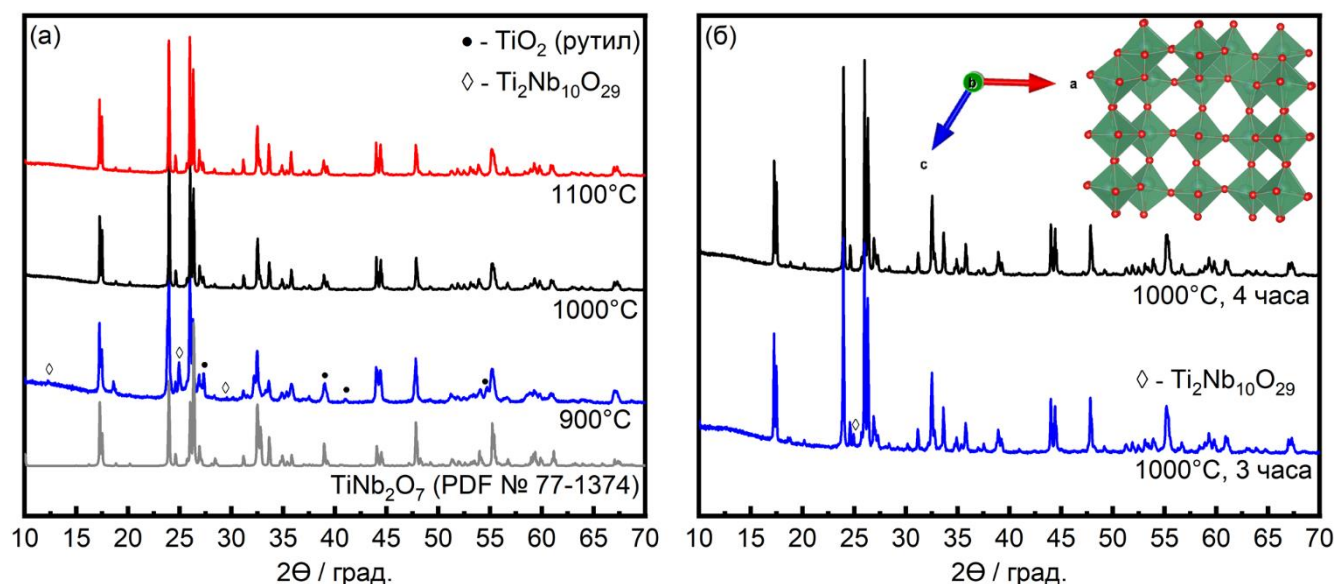


Рисунок 1 – Дифрактограммы образцов TiNb_2O_7 , полученных при температурах 900°C, 1000°C и 1100°C (а) и при разной длительности отжига (3 и 4 часа) (б)

Для синтеза однофазного TiNb_2O_7 достаточно 4 часов. Если отжиг проводить 3 часа, то продукт будет содержать примесную фазу $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ (Рисунок 1б). В настоящей работе все исследуемые соединения (TiNb_2O_7 , $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$, $\text{FeNb}_{11}\text{O}_{29}$ и их допированные вариации) получали при одинаковых условиях отжига (1000°C, 4 часа).

TiNb_2O_7 характеризуется структурой кристаллографического сдвига на основе структурного типа ReO_3 , построенной из $(3 \times 3)_\infty$ блоков, составленных из октаэдров MO_6 ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Nb}$) (Рисунок 1б).

Часть полученного TiNb_2O_7 подвергли измельчению (TNO-BM) в планетарной мельнице АГО-2. Другую часть диспергировали с углеродом П277 в соотношении 95:5 в планетарной мельнице для получения композита с углеродом (TNO/C). Морфологию полученных образцов TiNb_2O_7 изучали методом СЭМ. Микрофотографии образцов приведены на Рисунке 2а–в. Частицы исходного TiNb_2O_7 состоят из округлых первичных частиц размером около 500 нм, которые собраны в агломераты микронных размеров (Рисунок 2а). Для образцов TNO-BM и TNO/C наблюдается меньший размер частиц (350 нм) (Рисунок 2б,в).

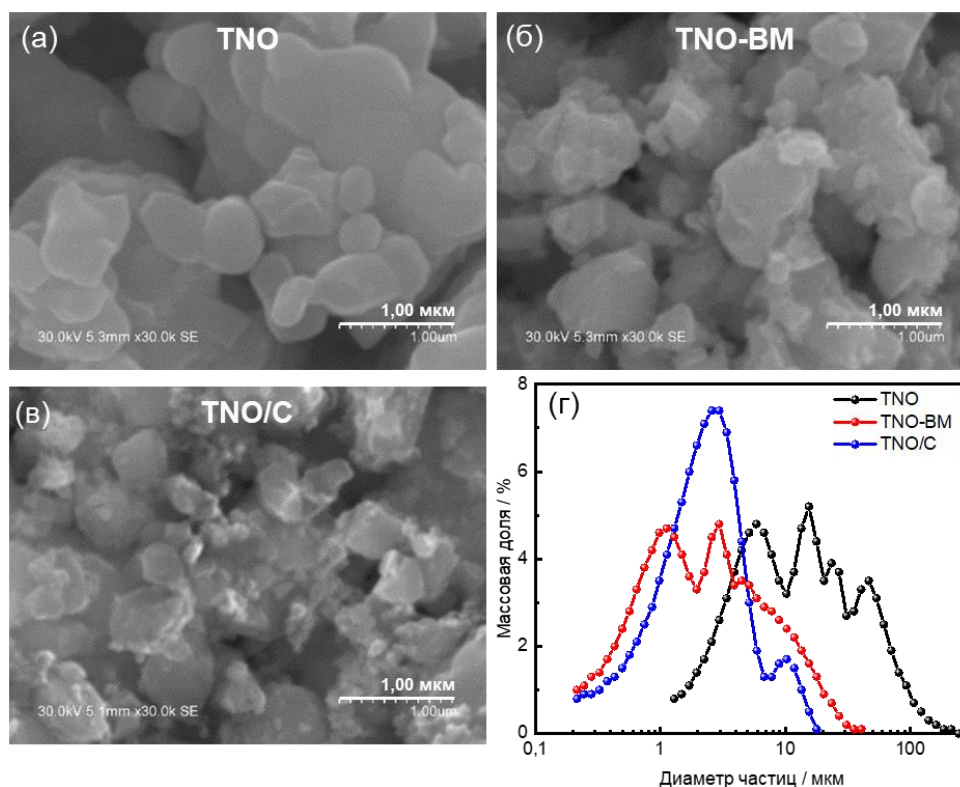


Рисунок 2 – Микрофотографии образцов TNO (а), TNO-BM (б) и TNO/C (в), распределение частиц по размеру (г)

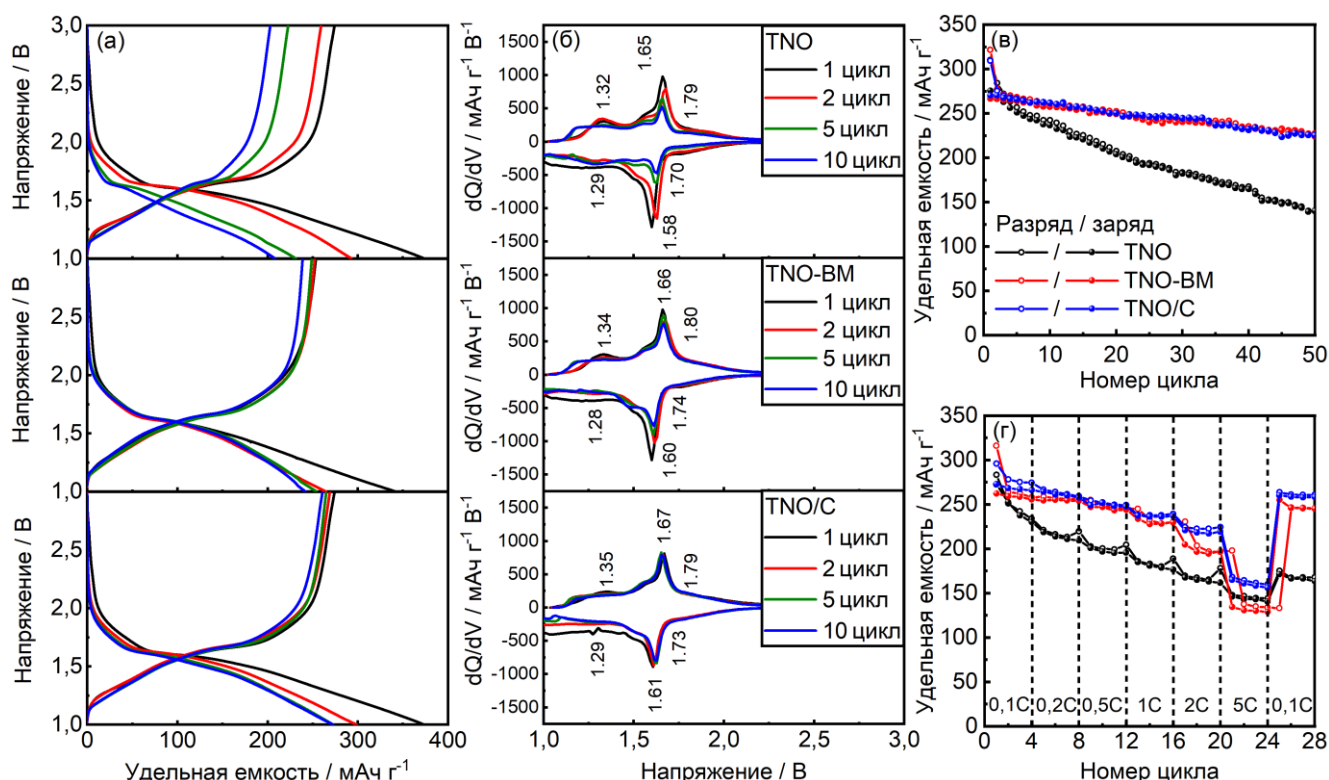


Рисунок 3 – Кривые циклирования (а), кривые дифференциальной емкости (б), зависимости удельной емкости от номера цикла (в) и от скорости циклирования (г) для TNO, TNO-BM и TNO/C

Гранулометрический анализ полученных образцов показал, что образцы TNO-BM и TNO/C имеют более узкое распределение частиц по размеру

(0,2–20 мкм) (Рисунок 2г). 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 2г).

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 их зарядно-разрядных кривых можно наблюдать три участка (Рисунок 3а). В области плато при 1,6 В интеркаляция/деинтеркаляция лития протекает по двухфазному механизму. На начальном и конечном участках кривой циклирования интеркаляция/деинтеркаляция лития протекает по механизму твердых растворов. На дифференциальных кривых циклирования (Рисунок 3б) 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 следующий 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. Можно видеть, что для измельченных образцов TNO-BM и TNO/C достигается более стабильное циклирование (Рисунок 3в). После 50 циклов обратимая емкость составила 140, 224 и 225 мАч г⁻¹ для TNO, TNO-BM и TNO/C соответственно (Рисунок 3в).

На Рисунке 3г показана зависимость удельной емкости от скорости циклирования для всех образцов $TiNb_2O_7$. С увеличением плотности тока наилучшие характеристики наблюдались для TNO/C. При скорости 5C 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 поверхностной 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 GITT (Рисунок 4). Для всех образцов $TiNb_2O_7$ можно наблюдать минимум значений D_{Li^+} (Рисунок 4б), которому 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 $7,3 \times 10^{-14}$ см² с⁻¹ / $9,1 \times 10^{-14}$ см² с⁻¹. Для TNO-BM и TNO/C средние значения выше, чем у TNO, и составили $1,8 \times 10^{-13}$ см² с⁻¹ / $2,6 \times 10^{-13}$ см² с⁻¹ и $1,4 \times 10^{-13}$ см² с⁻¹ / $1,5 \times 10^{-13}$ см² с⁻¹ соответственно, что можно объяснить тем, что при измельчении в мельнице уменьшается размер частиц и, соответственно, сокращается длина диффузионных путей.

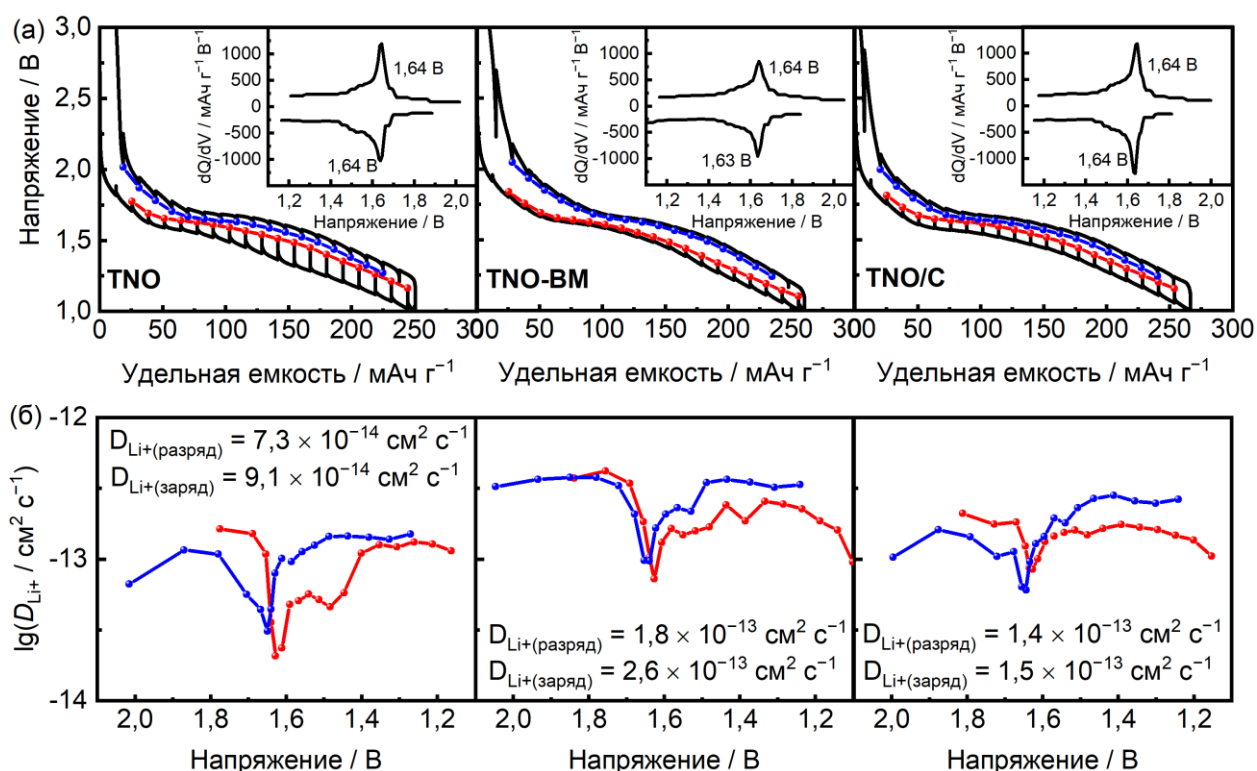


Рисунок 4 – Кривые ГИТТ с равновесными кривыми циклирования и кривыми дифференциальной емкости (а), зависимости химического коэффициента диффузии Li^+ от напряжения (б) для TNO, TNO-BM и TNO/C

Во втором разделе представлены результаты исследования влияния катионного замещения TiNb_2O_7 катионами V^{5+} . На Рисунке 5 представлены дифрактограммы допированных образцов $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$ (TNO-V1T, TNO-V5T) и $\text{TiNb}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_7$ (TNO-V1N, TNO-V5N) ($x = 0,01; 0,05$) в сравнении с исходным TiNb_2O_7 (TNO). Полученные образцы являются однофазными, на их дифрактограммах отсутствуют рефлексы примесных фаз.

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 6а). Увеличение объема элементарной ячейки при низком содержании ванадия можно объяснить тем, что ванадий занимает междоузельные позиции (Рисунок 6б). 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), объем элементарной ячейки при замещении уменьшается (Рисунок 6а). На Рисунке 6а можно видеть, что составы $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$ имеют больший объем элементарной ячейки, чем у $\text{TiNb}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_7$. Замещение четырехвалентного титана пятивалентным ванадием приводит к восстановлению Ti^{4+} или Nb^{5+} за счет компенсации заряда гетеровалентной примеси. В случае гомовалентного замещения Nb^{5+} катионами V^{5+} компенсации заряда не происходит.

Методом полиэдров Вороного-Дирихле в структуре TiNb_2O_7 было выявлено три типа пустот (Рисунок 6б) с объемом, превышающим средний объем полиэдра Вороного для атома ванадия (7,923 Å³) в 433 известных неорганических тройных

оксидах состава $A_xV_yO_z$, где A – любой металл. Согласно расчетам ТФП, размещение атомов ванадия в междоузельных позициях энергетически невыгодно. Результаты 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 6а). Кроме того, расчеты ТФП показали, что катионное замещение атомами V^{5+} выгодно как в подрешетке титана, так и в подрешетке ниобия.

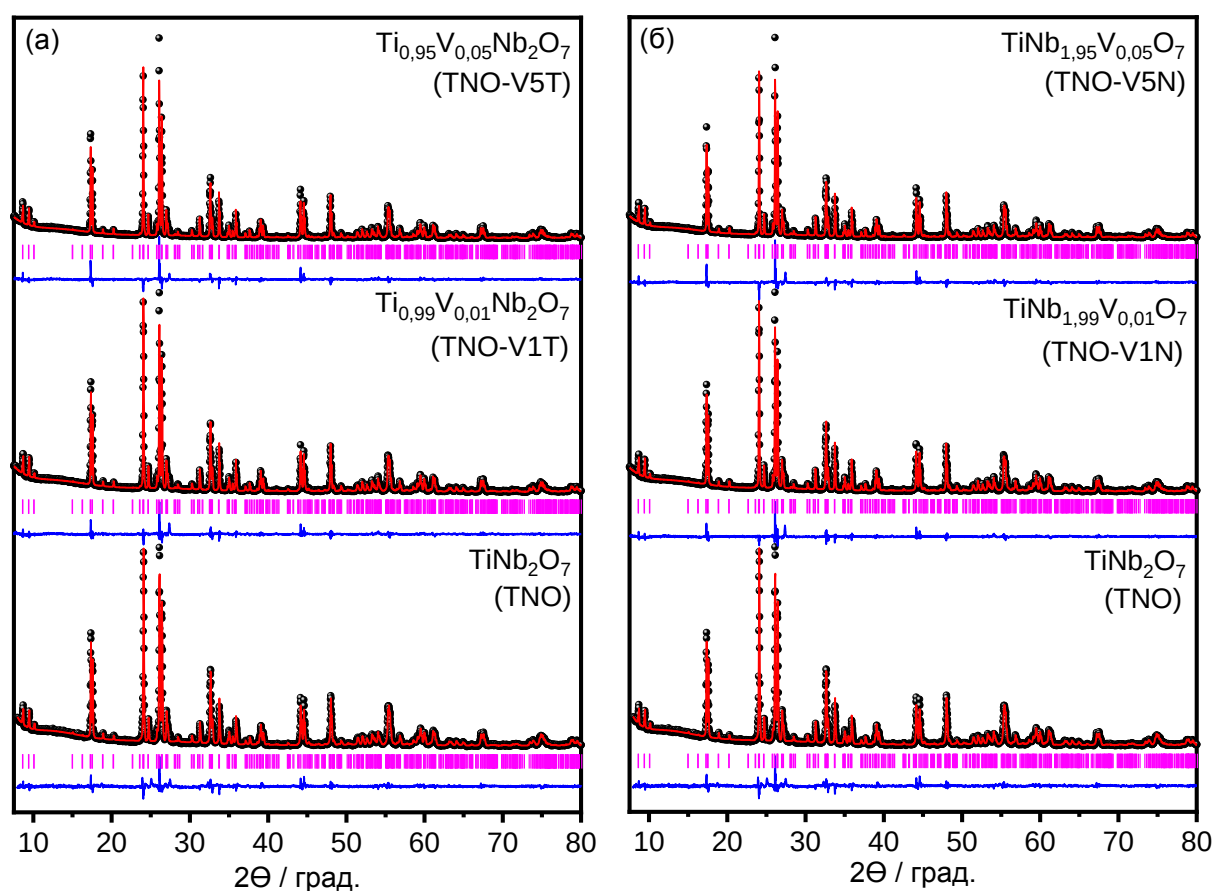


Рисунок 5 – Дифрактограммы $Ti_{1-x}V_xNb_2O_7$ (а) и $TiNb_{2-x}V_xO_7$ (б) ($x = 0,00; 0,01; 0,05$), уточненные методом Ритвельда

Методом ТФП были рассчитаны плотности электронных состояний (Рисунок 7) для $TiNb_2O_7$, $Ti_{0,92}V_{0,08}Nb_2O_7$ и $TiNb_{1,92}V_{0,08}O_7$. Ширина запрещенной зоны для чистого $TiNb_2O_7$ составила 2,11 эВ. 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 ее ширины.

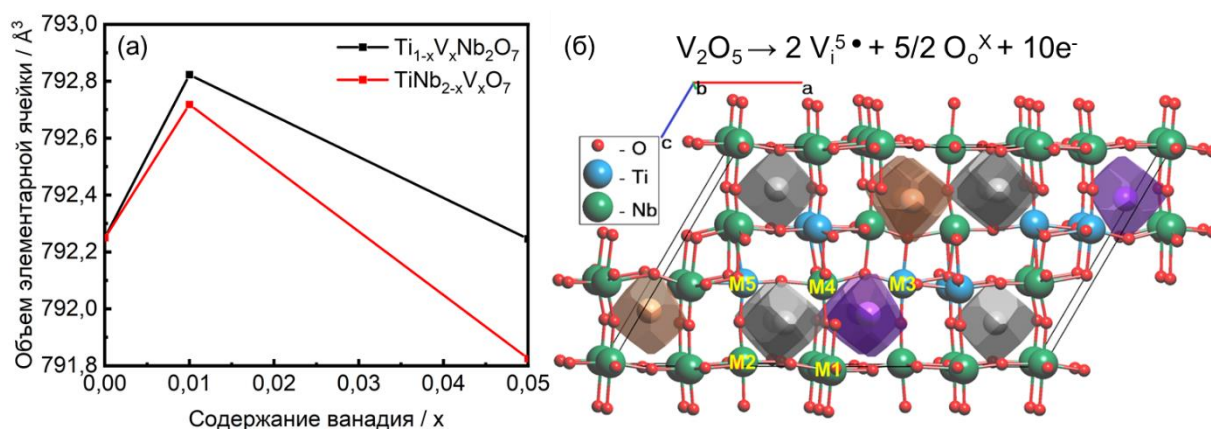


Рисунок 6 – Зависимость объема элементарной ячейки от содержания ванадия в $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$ и $\text{TiNb}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_7$ (а), кристаллическая структура TiNb_2O_7 с указанием трех типов пустот, где могут размещаться междоузельные атомы ванадия (б)

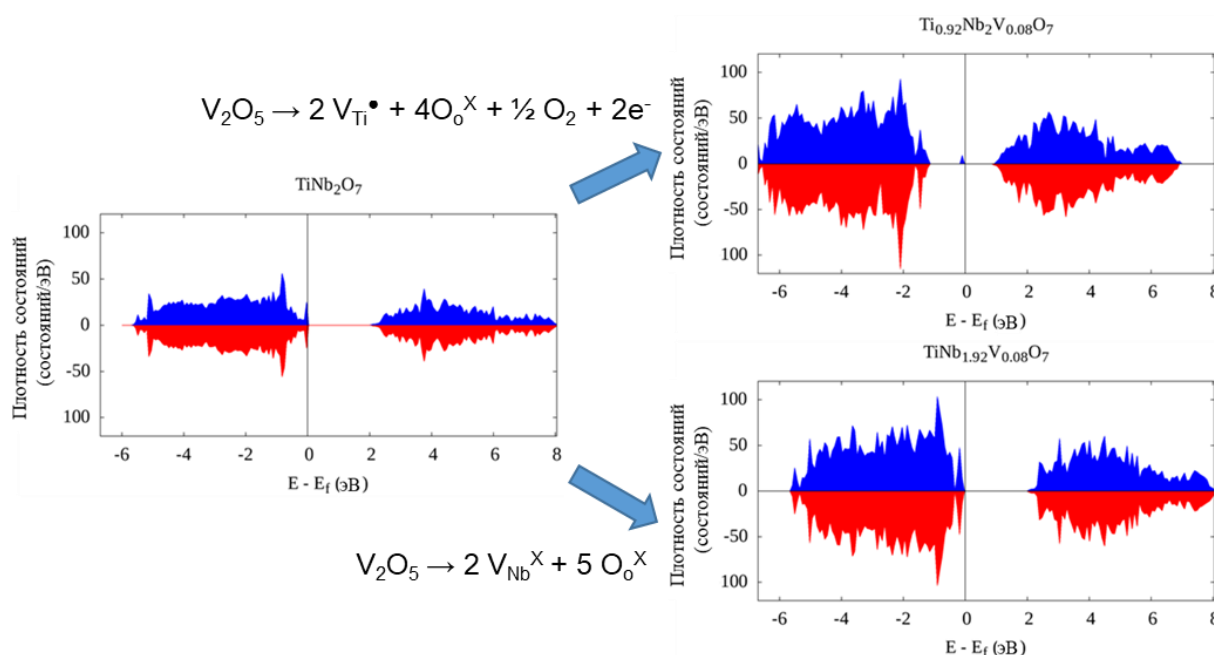


Рисунок 7 – Плотности электронных состояний для TiNb_2O_7 , $\text{Ti}_{0.92}\text{V}_{0.08}\text{Nb}_2\text{O}_7$ и $\text{TiNb}_{1.92}\text{V}_{0.08}\text{O}_7$

Электрохимические свойства образцов $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$ и $\text{TiNb}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_7$ ($x = 0,00; 0,01; 0,05$) были исследованы в гальваностатическом режиме в диапазоне от 1,0 до 3,0 В при скоростях циклирования $\text{C}/10\text{--}5\text{C}$. На первом цикле при скорости $0,1\text{C}$ 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 $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$ достигается более стабильное циклирование (Рисунок 8а). После 50 циклов обратимая емкость составила 244 и 221 мАч г^{-1} для TNO-V1T и TNO-V5T, соответственно (Рисунок 8а).

На Рисунке 8б показана зависимость удельной емкости от скорости циклирования для образцов $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$ и $\text{TiNb}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_7$ ($x = 0,00; 0,01; 0,05$). При скорости 2C удельная емкость образцов TNO-V1T и TNO-V5T составила 243 и

215 мАч г⁻¹, что больше, чем для исходного TNO (165 мАч г⁻¹). В то же время для образцов TNO-V1N и TNO-V5N не наблюдается значительного увеличения емкости (150 и 156 мАч г⁻¹ при скорости 2С, соответственно). При скорости 5С 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 связано с меньшим объемом элементарной ячейки и, как следствие, более затрудненной диффузией лития.

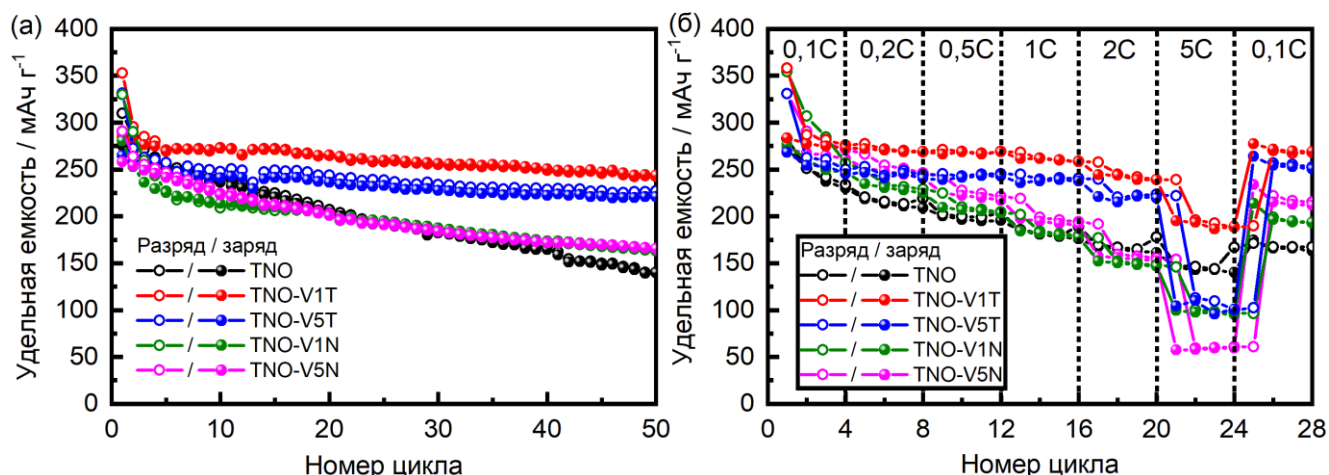


Рисунок 8 – Зависимости удельной емкости от номера цикла (а) и от скорости циклирования (б) для $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$ и $\text{TiNb}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_7$ ($x = 0,00; 0,01; 0,05$)

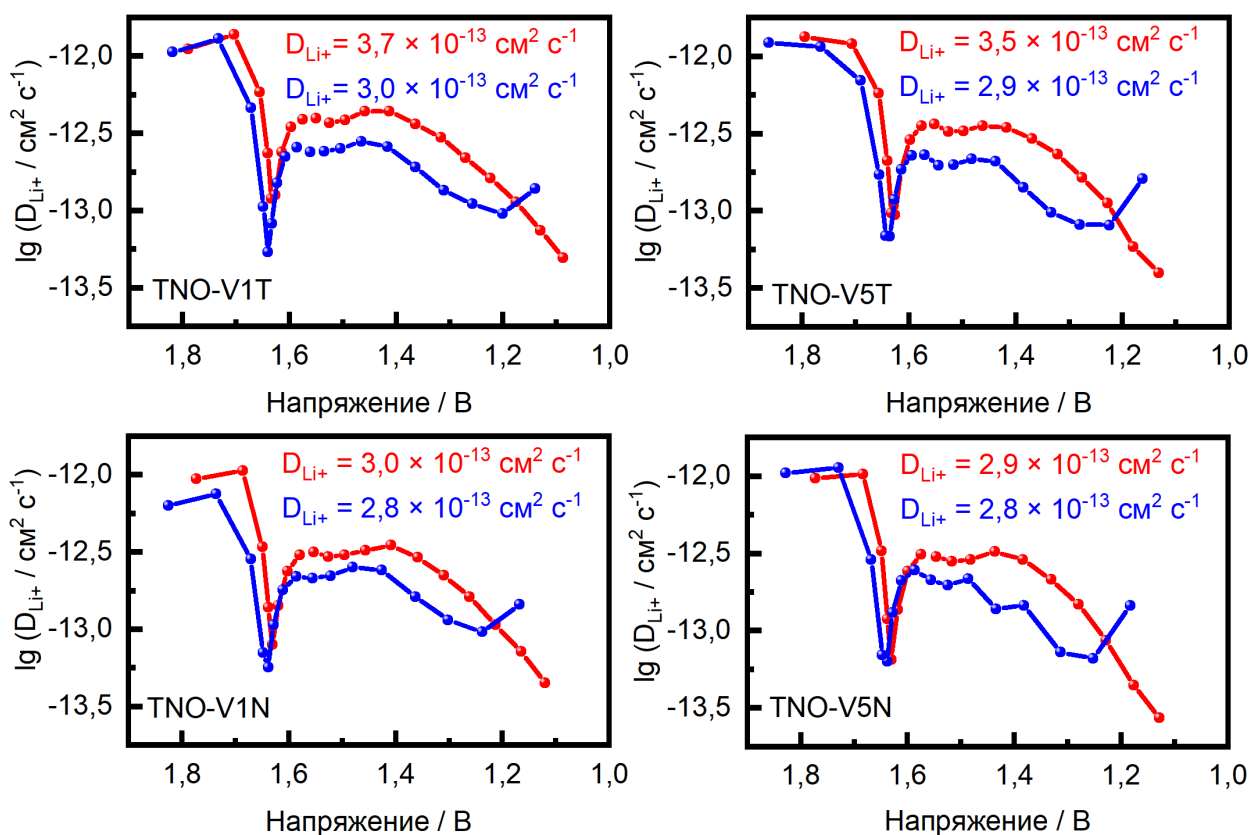


Рисунок 9 – Зависимости химического коэффициента диффузии Li^+ от напряжения для TNO-V1T, TNO-V5T, TNO-V1N и TNO-V5N

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 9). Как и в случае чистого $TiNb_2O_7$, для всех допированных ванадием образцов можно наблюдать локальный минимум значений D_{Li+} , 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, равные $3,7 \times 10^{-13} / 3,0 \times 10^{-13} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ и $3,5 \times 10^{-13} / 2,9 \times 10^{-13} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$, соответственно. В то время как образцы TNO-V1N и TNO-V5N демонстрируют меньшие значения D_{Li+} , которые равны $3,0 \times 10^{-13} / 2,8 \times 10^{-13} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ и $2,9 \times 10^{-13} / 2,8 \times 10^{-13} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$, соответственно. Рассчитанные средние значения химического коэффициента диффузии лития коррелируют с результатами скоростных испытаний, представленных на Рисунке 8б.

В третьем разделе представлены результаты исследования серии составов $Fe_yTi_{2-2y}Nb_{10+y}O_{29}$ ($y = 0,0; 0,4; 0,5; 0,6; 1,0$). 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 10а-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). Полученные образцы являются однофазными, на их 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 10е). С увеличением содержания железа в $Fe_yTi_{2-2y}Nb_{10+y}O_{29}$ линейно растёт объем элементарной ячейки (Рисунок 10е), что связано с большими ионными радиусами Fe^{3+} в высокоспиновом состоянии (BC) (0,645 Å) и Nb^{5+} (0,64 Å) по сравнению с Ti^{4+} (0,605 Å).

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 10ж). Спектры аппроксимируются одиночным дублетом со схожими значениями изомерного сдвига порядка $\sim 0,38 \text{ мм с}^{-1}$, который можно отнести к ионам Fe^{3+} в октаэдрическом окружении. Значения квадрупольного расщепления между собой схожи и близки к $0,48 \text{ мм с}^{-1}$, что указывает на отсутствие значительных искажений октаэдров FeO_6 при увеличении содержания железа. В мессбауэровских спектрах не было обнаружено дополнительных секстетов, характерных для примесей оксидов железа.

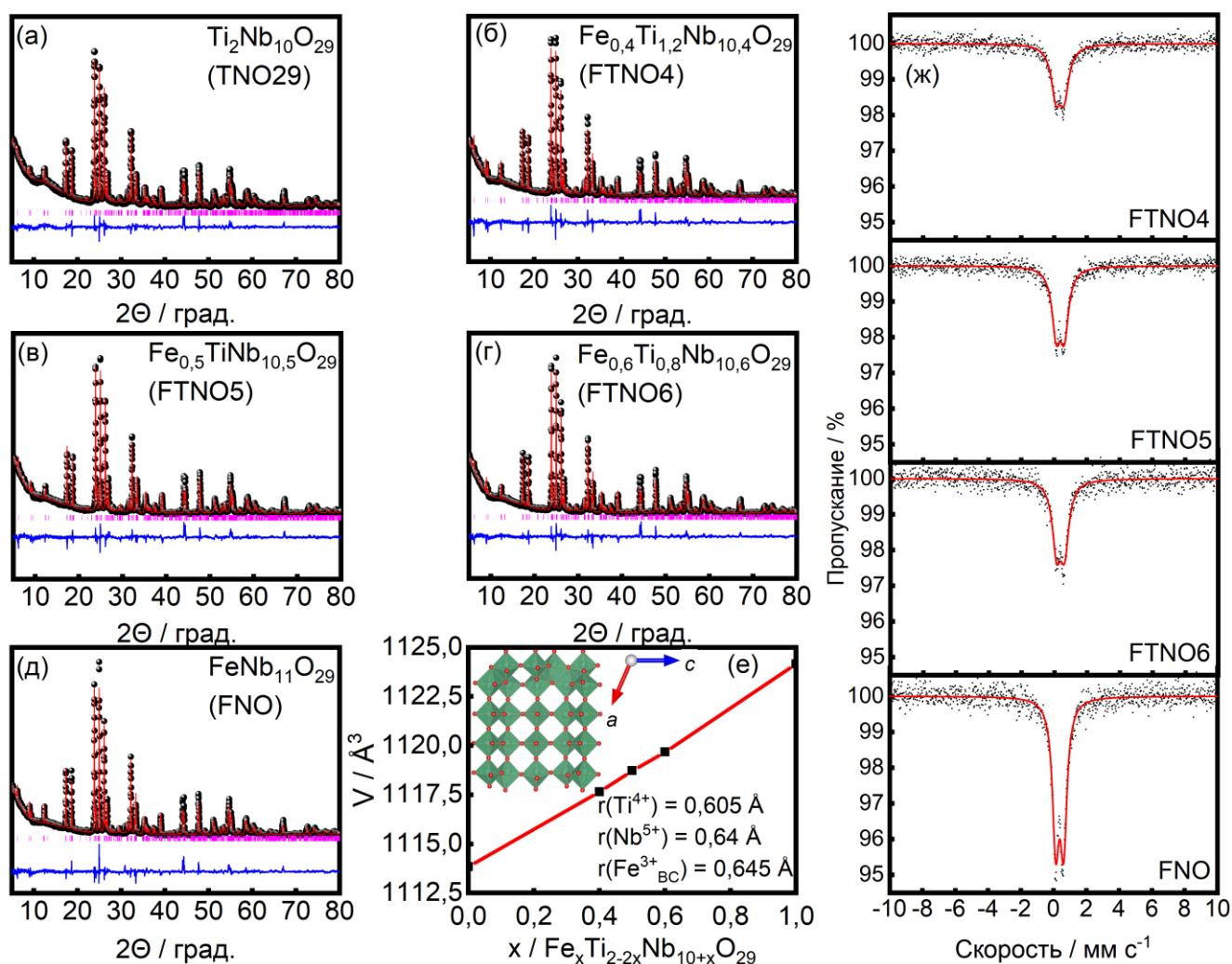


Рисунок 10 – Дифрактограммы $\text{Fe}_y\text{Ti}_{2-2y}\text{Nb}_{10+y}\text{O}_{29}$ ($y = 0,0; 0,4; 0,5; 0,6; 1,0$), уточненные методом Ритвельда (а-д), зависимость объема элементарной ячейки $\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-2x}\text{Nb}_{10+x}\text{O}_{29}$ от содержания железа (е), мессбауэровские спектры железосодержащих образцов $\text{Fe}_y\text{Ti}_{2-2y}\text{Nb}_{10+y}\text{O}_{29}$ (ж)

Электрохимические свойства образцов $\text{Fe}_y\text{Ti}_{2-2y}\text{Nb}_{10+y}\text{O}_{29}/\text{C}$ ($y = 0,0; 0,4; 0,5; 0,6; 1,0$) были исследованы в гальваностатическом режиме в диапазоне от 1,0 до 3,0 В при скоростях циклирования $\text{C}/10\text{--}20\text{C}$. На Рисунке 11а представлены зависимости удельной емкости образцов $\text{Fe}_y\text{Ti}_{2-2y}\text{Nb}_{10+y}\text{O}_{29}/\text{C}$ ($y = 0,0; 0,4; 0,5; 0,6; 1,0$) от номера цикла при скорости циклирования 0,1С. Все образцы проявили примерно одинаковую удельную емкость и стабильность при циклировании. На первом цикле при скорости 0,1С зарядные (обратимые) емкости составили 274, 308, 296, 283 mAч г^{-1} и 282 mAч г^{-1} для TNO29, FTNO4, FTNO5, FTNO6 и FNO, соответственно. После 50 циклов все образцы сохранили около 80% емкости, как и композит $\text{TiNb}_2\text{O}_7/\text{C}$.

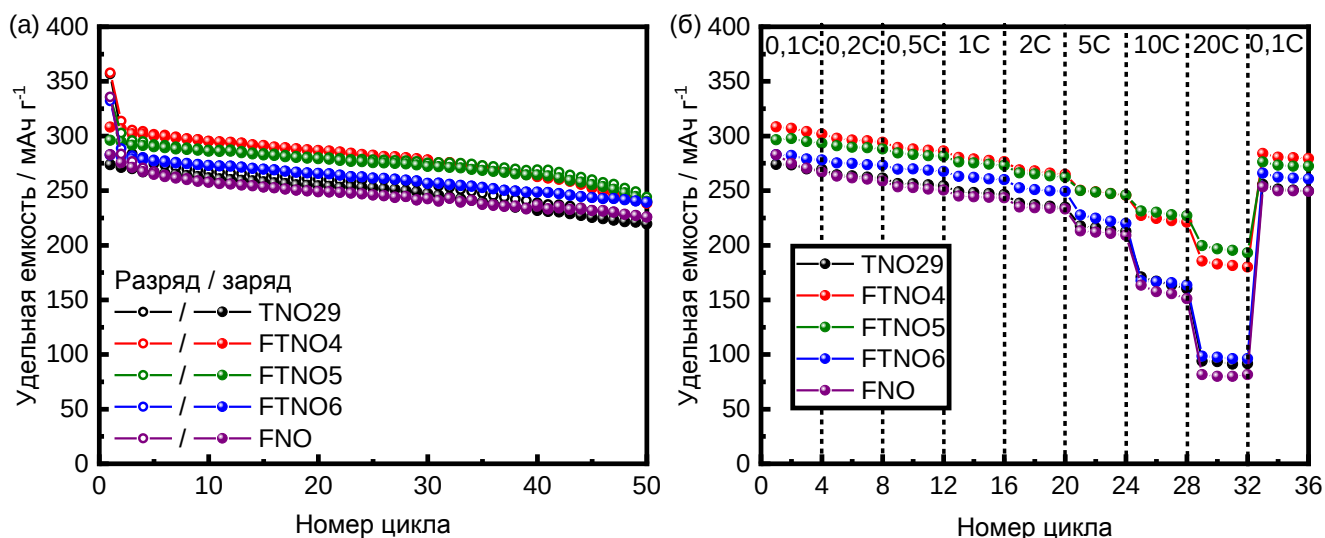


Рисунок 11 – Зависимости удельной емкости от номера цикла (а) и от скорости циклирования (б) для образцов $\text{Fe}_y\text{Ti}_{2-2y}\text{Nb}_{10+y}\text{O}_{29}/\text{C}$ ($y = 0,0; 0,4; 0,5; 0,6; 1,0$)

С увеличением скорости циклирования начинает проявляться разница между образцами (Рисунок 11б). 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, $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}/\text{C}$ и $\text{FeNb}_{11}\text{O}_{29}/\text{C}$, превосходят $\text{TiNb}_2\text{O}_7/\text{C}$ (168 мАч г⁻¹ при скорости 5C), 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 при скоростях циклирования 0.1–5C чуть выше, чем TNO29 и FNO, 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 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 $\text{Fe}_y\text{Ti}_{2-2y}\text{Nb}_{10+y}\text{O}_{29}/\text{C}$ ($y = 0,0; 0,4; 0,5; 0,6; 1,0$) (Рисунок 12). 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.

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 он имеет наибольшее среднее значение D_{Li^+} , равное $3,5 \times 10^{-13}/4,5 \times 10^{-13} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ для разряда/заряда (Рисунок 12е). Образцы FTNO4 и FTNO6 имеют чуть меньшие средние значения D_{Li^+} ($3,5 \times 10^{-13}/4,0 \times 10^{-13} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ и $3,3 \times 10^{-13}/3,7 \times 10^{-13} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$, соответственно), чем FTNO5, а образцы TNO29 и FNO имеют наименьшие

средние значения D_{Li^+} ($3,0 \times 10^{-13}/3,6 \times 10^{-13} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ и $2,9 \times 10^{-13}/3,1 \times 10^{-13} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$, соответственно). Рассчитанные средние значения химического коэффициента диффузии лития коррелируют с результатами скоростных испытаний, представленных на Рисунке 11б.

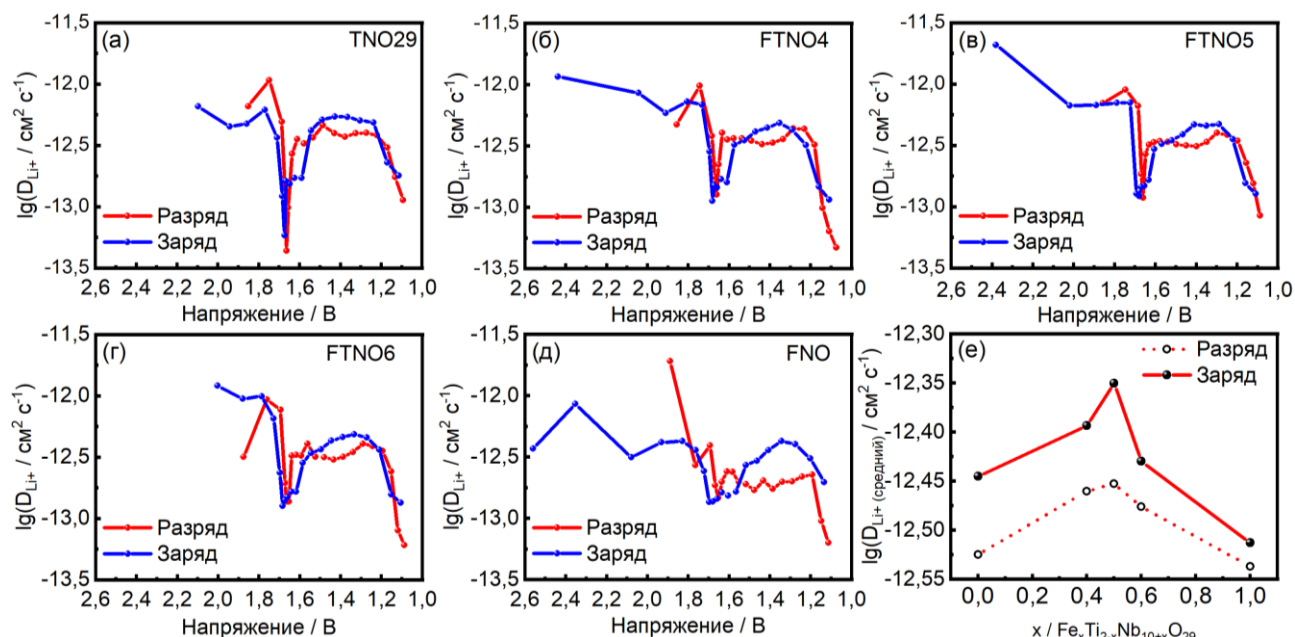


Рисунок 12 – Зависимости химического коэффициента диффузии Li^+ от напряжения для TNO29 (а), FTNO4 (б), FTNO5 (в), FTNO6 (г) и FNO (д), зависимость среднего значения D_{Li^+} от содержания железа (е)

Методом валентных усилий связи проводили моделирование диффузии ионов лития в структуре $Fe_yTi_{2-2y}Nb_{10+y}O_{29}$. Диффузия ионов лития в структуре преимущественно одномерная и направлена вдоль туннелей между октаэдрами. Среди выявленных путей миграции лития в структуре $Fe_yTi_{2-2y}Nb_{10+y}O_{29}$ только пути миграции вдоль туннелей обеспечивают дальнедействующую диффузию (обозначены синими стрелками на Рисунке 13а). Помимо этого, возможна кросстуннельная диффузия (такие пути обозначены оранжевыми, желтыми и зелеными стрелками на Рисунке 13а), тогда как диффузия между блоками затруднена (обозначены красными стрелками в Рисунке 13а) из-за огромного кулоновского отталкивания октаэдров, соединенных ребрами.

Для дальнедействующей 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 13б), из-за чего коэффициент диффузии лития для однофазной области (1,5–1,2 В) уменьшается. Согласно литературным данным, в области двухфазных плато ионы лития меняют позиции внутри блока. Для такого структурного превращения важна диффузия, перпендикулярная оси b . Как видно на Рисунке 13в-д, некоторые барьеры миграции с увеличением содержания железа уменьшаются, из-за чего коэффициент диффузии для плато при 1,67 В растет.

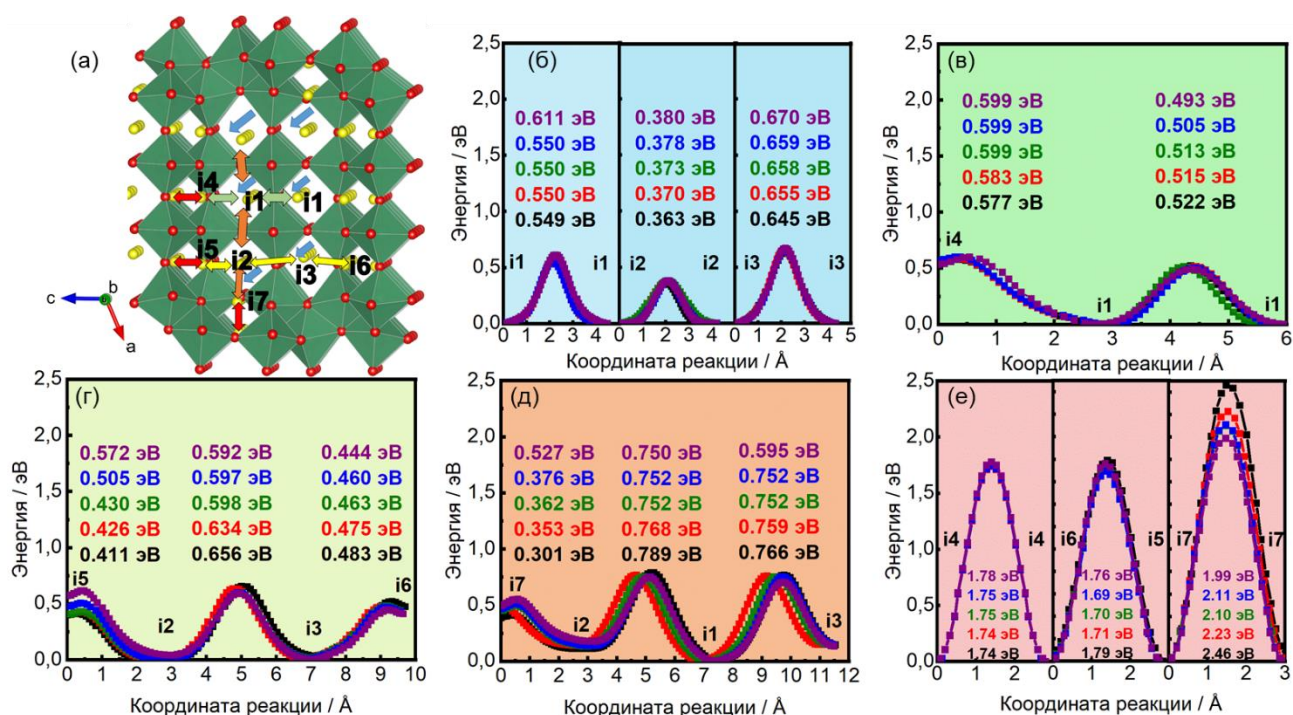


Рисунок 13 – Пути миграции лития в структуре $\text{Fe}_y\text{Ti}_{2-2y}\text{Nb}_{10+y}\text{O}_{29}$ (а), активационные барьеры миграции лития вдоль оси b (б), перпендикулярно оси b внутри блока 3×4 (в-д) и через плоскости кристаллографического сдвига (е)

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработана методика механически стимулированного твердофазного синтеза TiNb_2O_7 , $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ и $\text{FeNb}_{11}\text{O}_{29}$, который отличается от традиционного твердофазного синтеза уменьшенной длительностью отжига (4 часа вместо 12–24 часов).
2. Разработан способ получения композиционных анодных материалов $\text{TiNb}_2\text{O}_7/\text{C}$, $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}/\text{C}$ и $\text{FeNb}_{11}\text{O}_{29}/\text{C}$ 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 $\text{TiNb}_2\text{O}_7/\text{C}$ проявляет лучшие свойства, чем исходный TiNb_2O_7 (161 против 143 мАч г^{-1} при скорости циклирования 5С) за счет проводящей углеродной матрицы.
3. Исследовано влияние выбора катионной подрешетки для допирования TiNb_2O_7 катионами V^{5+} ($\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$ и $\text{TiNb}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_7$) на электрохимические свойства в литиевых полужайках. Показано, что улучшение электрохимических свойств достигается только для образцов состава $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$ благодаря увеличению электронной проводимости за счет компенсации заряда гетеровалентной примеси. $\text{Ti}_{0,99}\text{V}_{0,01}\text{Nb}_2\text{O}_7$ оптимального состава продемонстрировал удельную емкость 194 мАч г^{-1} при скорости циклирования 5С.
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 5С, 10С и 20С, 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.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых изданиях:

1. 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. Tsydpylov** // Batteries. – 2022. – V. 8. – № 6. – P. 52.
2. Kosova, N.V. Structural changes during lithiation of $TiNb_2O_7$ / N.V. Kosova, **D.Z. Tsydpylov**, E.S. Papulovskiy, O.B. Lapina // J. Phys. Chem. C. – 2022. – V. 126. – № 32. – P. 13607-13616.
3. **Tsydpylov, 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. Tsydpylov**, A.A. Kabanov, Y.A. Morkhova, K.S. Okhotnikov, N.V. Kosova // J. Phys. Chem. C. – 2023. – V. 127. – № 44. – P. 21829-21840.

4. **Tsydpylov, D.Z.**, Shindrov, A.A., Kosova, N.V. Electrochemical performance of the series of $\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-2x}\text{Nb}_{10+x}\text{O}_{29}$ solid solutions as anodes for lithium-ion batteries / **D.Z. Tsydpylov**, A.A. Shindrov, N.V., Kosova // J. Solid State Electrochem. – 2025. – <https://doi.org/10.1007/s10008-025-06344-8>.

Патент:

Пат. 2799067 Российская Федерация, МПК H01M 4/48, H01M 4/131. Способ получения композиционного анодного материала $\text{TiNb}_2\text{O}_7/\text{C}$ 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.

Тезисы докладов:

1. **Tsydpylov D.Z.**, Kosova N.V. Synthesis and electrochemical properties of composite anode materials based on TiNb_2O_7 // VI International Conference «Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies»: Book of Abstracts. 21-24 November 2022. – Novosibirsk, 2022. – P. 141.
2. **Цыдыпылов Д.З.**, Косова Н.В. Оптимизация электрохимических свойств TiNb_2O_7 – анодного материала нового поколения для литий-ионных аккумуляторов // Вторая школа молодых ученых «Электрохимические устройства: процессы, материалы, технологии»: Тез. докл. 28-30 ноября 2022. – Новосибирск, 2022. – С. 53.
3. **Цыдыпылов Д.З.**, Косова Н.В. Ниобий-содержащие анодные материалы для литий-ионных аккумуляторов // VI Международная научно-практическая конференция «Теория и практика современных электрохимических производств»: Тез. докл. 22-25 мая 2023. – Санкт-Петербург, 2023. – С. 66-68.
4. **Цыдыпылов Д.З.**, Косова Н.В. Влияние допирования катионами V^{5+} на кристаллическую структуру и электрохимические свойства TiNb_2O_7 – анодного материала для литий-ионных аккумуляторов // Третья школа молодых ученых «Электрохимические устройства: процессы, материалы, технологии»: Тез. докл. 11-13 сентября 2023. – Новосибирск, 2023. – С. 52.

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 и при интерпретации полученных данных, а также за помощь в написании совместной публикации.