

На правах рукописи



Козлова Анна Владимировна

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ БИНАРНЫХ СИСТЕМ
 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ – Li_2TiO_3 И $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ – TiO_2**

1.4.15. Химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2022

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 **Уваров Николай Фавстович**

Официальные оппоненты: **Гоффман Владимир Георгиевич**, доктор химических наук, доцент, ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.» (г. Саратов), профессор кафедры «Химия и химическая технология материалов» Физико-технического института

Чижевская Светлана Владимировна, доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (г. Москва), профессор кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе

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

Защита состоится 22 декабря 2022 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 «___» ноября 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук  Шахтшнейдер Татьяна Петровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Титанат лития $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) является перспективным недеформируемым анодным материалом для литий-ионных аккумуляторов, обладающих высокой стабильностью при циклировании без существенной потери емкости. Благодаря высокому значению рабочего потенциала, превышающему восстановительный потенциал большинства растворителей-электролитов, на поверхности электрода не происходит образование литиевых дендритов. Это обеспечивает безопасность аккумулятора при использовании анода из LTO в отличие от графитового анода. Однако основным ограничением для широкого практического использования LTO являются низкие значения ионной и электронной проводимости. Известно, что ионную проводимость материалов можно повысить гетерогенным допированием – введением добавок химически не взаимодействующей, нерастворимой дисперсной фазы, что приводит к образованию в композите большого числа межфазных границ. Гетерогенное допирование является одним из наиболее перспективных подходов к модификации материалов. Обычно даже небольшого количества добавки достаточно, чтобы заметно изменить транспортные свойства композита. Границы раздела фаз могут вносить существенный вклад в ионный и электронный перенос материалов. Как было показано Майером [1], межфазные границы в композитах могут служить дополнительными местами для накопления заряда. В результате достигается двойной эффект: увеличение удельной емкости материала при одновременном улучшении его транспортных характеристик. Поэтому исследования влияния гетерогенных добавок на физико-химические характеристики LTO являются актуальными, а полученная информация позволяет объяснить причины изменения транспортных и электрохимических свойств материалов в бинарных системах на основе LTO. В качестве объекта исследования в настоящей работе были выбраны монофазный LTO и бинарные системы $\text{LTO-Li}_2\text{TiO}_3$ и LTO-TiO_2 .

Степень разработанности темы исследования

Анализ литературных данных показал, что наноструктурированные материалы на основе LTO с добавками TiO_2 и Li_2TiO_3 характеризуются повышенными значениями удельной ёмкости. Учитывая, что в обычном состоянии как Li_2TiO_3 , так и TiO_2 являются электрохимически инертными фазами, увеличение удельной емкости LTO в бинарных системах, содержащих указанные выше гетерогенные добавки, может быть обусловлено межфазными эффектами. До сих пор не проводилось систематических исследований влияния концентрации добавок Li_2TiO_3 и TiO_2 на электрохимические и электрофизические характеристики LTO и полученных бинарных систем. Также не анализировалась взаимосвязь между морфологией, транспортными и электрохимическими свойствами бинарных систем на основе LTO с добавками Li_2TiO_3 и TiO_2 .

Целью диссертационной работы являлось исследование процессов, протекающих при синтезе бинарных систем заданного состава $\text{LTO-Li}_2\text{TiO}_3$ и LTO-TiO_2 , а также изучение их физико-химических, структурно-морфологических, электрофизических и электрохимических свойств.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Исследование условий синтеза, фазового состава и морфологии LTO и образцов $\text{LTO-Li}_2\text{TiO}_3$ и LTO-TiO_2 , полученных при различных соотношениях Li:Ti в исходных смесях.
2. Определение отдельных химических стадий и температур фазообразования при синтезе LTO и бинарных систем $\text{LTO-Li}_2\text{TiO}_3$ и LTO-TiO_2 методом динамической дифрактометрии в пучках синхротронного излучения.
3. Исследование электрофизических свойств полученных материалов методом импедансной спектроскопии.
4. Сравнительный анализ электрохимических характеристик LTO и бинарных систем $\text{LTO-Li}_2\text{TiO}_3$ и LTO-TiO_2 при их использовании в качестве электродных материалов в литиевых ячейках.

Научная новизна и теоретическая значимость работы

1. Впервые комплексом методов физико-химических исследований изучены закономерности образования бинарных систем $\text{LTO-Li}_2\text{TiO}_3$ и LTO-TiO_2 в процессе твердофазного и гидротермального синтеза.
2. Предложена схема стадийного формирования продуктов химического взаимодействия при синтезе бинарных систем $\text{LTO-Li}_2\text{TiO}_3$ и LTO-TiO_2 .
3. Впервые проведено систематическое исследование электрофизических и электрохимических характеристик этих материалов. Разделены вклады процессов ионного переноса в объеме LTO , сопротивления границ зерен LTO и межфазных границ в бинарных системах $\text{LTO-Li}_2\text{TiO}_3$ и LTO-TiO_2 . Предложена интерпретация эффекта пониженного сопротивления межфазных границ за счет образования проводящих областей вблизи границы раздела фаз, а также повышенной удельной емкости двухкомпонентного анодного материала $\text{LTO-Li}_2\text{TiO}_3$.

Практическая значимость работы

Показано, что двухкомпонентные системы $\text{LTO-Li}_2\text{TiO}_3$, вследствие дополнительного влияния межфазных границ, обладают повышенными значениями удельной ёмкости. При этом они характеризуются пониженными значениями межзёрненного сопротивления и могут работать при более высоких скоростях заряда/разряда. Бинарные системы образуются непосредственно в процессе синтеза, что упрощает технологию получения анодных материалов на основе LTO . Синтез материала можно провести при более низких температурах, при этом образуются частицы меньшего размера.

Методология и методы диссертационного исследования

Исследование включало в себя этапы получения LTO и бинарных систем $\text{LTO-Li}_2\text{TiO}_3$ и LTO-TiO_2 твердофазным и гидротермальным методами синтеза, изучение стадийности фазообразования, выявление

промежуточных и основных фаз в бинарных системах, их содержание в зависимости от соотношения $\text{Li}:\text{Ti}$, а также влияния состава на электрофизические и электрохимические свойства электродного материала. Для исследования состава, структуры, электрофизических и электрохимических свойств материалов использовали комплекс физико-химических методов: рентгенофазовый анализ, в том числе с использованием методики исследования *in situ* с помощью синхротронного излучения, просвечивающую и сканирующую электронную микроскопию, импедансную спектроскопию и электрохимические измерения.

Положения, выносимые на защиту

1. Процесс образования монофазного LTO, а также двухфазных систем $\text{LTO-Li}_2\text{TiO}_3$ и LTO-TiO_2 протекает через формирование высокодисперсного промежуточного продукта Li_2TiO_3 , локализованного на поверхности частиц LTO, независимо от условий и методов синтеза.
2. Результаты исследований электрофизических и электрохимических характеристик монофазного LTO, а также двухфазных систем $\text{LTO-Li}_2\text{TiO}_3$ и LTO-TiO_2 указывают на существенное влияние границ раздела фаз, приводящее к снижению межзеренного сопротивления материалов и увеличению значений удельной зарядной и разрядной емкости двухфазной системы $\text{LTO-Li}_2\text{TiO}_3$.

Достоверность результатов

Достоверность результатов, полученных в работе, обеспечивается использованием современных методов анализа состава и структуры, электрохимических и электрофизических свойств материалов, воспроизводимостью результатов, а также соответствием результатов, полученных с помощью независимых методов. Полученные результаты не противоречат имеющимся литературным данным.

Апробация результатов

Основные результаты работы были представлены на 9 российских и международных конференциях: III Всероссийской конференции (с международным участием) «Горячие точки химии твердого тела: от новых идей к новым материалам» (Новосибирск, 2019), Российской конференции «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики» (Санкт-Петербург, 2019), International Conference on Solid State Ionics (Pyeong Chang, Korea, 2019), на 5, 6 и 7-й Международных Российско-Казахстанских научно-практических конференциях «Химические технологии функциональных материалов» (Новосибирск, 2019, 2020, 2021), Российской конференции «Наука. Технологии. Инновации» (Новосибирск, 2019, 2020), Российской конференции «Электрохимические устройства: процессы, материалы, технологии: Первая школа молодых ученых» (Новосибирск, 2021).

Личный вклад автора

Поиск и анализ литературных данных проводились лично автором. Результаты, представленные в данной работе, были получены самим автором или при его непосредственном участии. Автор занимался расшифровкой и

анализом данных, полученных при рентгенофазовом анализе, съемке дифрактограмм в пучках синхротронного излучения, обрабатывал данные сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, циклической хронопотенциометрии и вольтамперометрии, спектроскопии электрохимического импеданса. Анализ и обсуждение полученных данных, написание научных статей проводились совместно с научным руководителем и соавторами работ.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, заключение, списка сокращений, списка литературы. Диссертация представлена на 127 страницах, содержит 14 таблиц, 69 рисунка. Список цитируемой литературы включает 160 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость работы, приведены основные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** приведен литературный обзор по теме исследования. На основании проведенного литературного обзора сформулированы цель и задачи исследования.

Во **второй главе** подробно описаны экспериментальные методики получения и исследования бинарных систем на основе LTO. Рентгенофазовые исследования проводились на дифрактометре Bruker D8 Advance (Германия). Для установления фазового состава, последовательности стадий использовали метод динамической дифрактометрии в пучках синхротронного излучения (СИ). Изучение морфологии образцов осуществлялось на двухкорректорном просвечивающем электронном микроскопе ThemisZ (Thermo Fisher Scientific, USA) с ускоряющим напряжением 200 кВ. Электрохимические измерения проводили в двухэлектродных ячейках стандартного типа coin-cell (CR2032) с литиевым противозлектродом.

В **третьей главе** представлены полученные результаты и проводится их обсуждение. В **первом разделе** описываются особенности получения LTO твердофазным и гидротермальным методами синтеза.

Продукты реакции гидротермального синтеза, а также их размер и форма зависят от термодинамических параметров, определяющих состояние системы: давления, температуры, концентрации растворителя. В настоящей работе в качестве параметра, влияющего как на кинетику процесса, так и на свойства образующихся продуктов, выбрана концентрация LiOH. Давление, температура и продолжительность синтеза оставались неизменными параметрами состояния системы. Температура и время во всех

экспериментах составляли 180 °С, 24 часа. Наполнение автоклава 50% обеспечивало постоянное давление во всех экспериментах.

Изменение концентрации водного раствора LiOH приводит к разному соотношению Li:Ti в реакционной смеси в процессе синтеза оксидов и влияет на фазовый состав продуктов гидротермальной обработки. Согласно данным РФА, при высоких концентрациях водного раствора LiOH на дифрактограмме наблюдаются рефлексы анатаза и α -Li₂TiO₃. При низких концентрациях LiOH кроме рефлексов анатаза и α -Li₂TiO₃, появляются рефлексы рутила (таблица 1).

Таблица 1 – Зависимость фазового состава продуктов гидротермальной обработки от концентрации водного раствора LiOH

Образец	Концентрация LiOH	Фазовый состав
HM-03	0,3 М	анатаз + рутил + α -Li ₂ TiO ₃
HM-05	0,5 М	анатаз + рутил + α -Li ₂ TiO ₃
HM-1	1 М	анатаз + α -Li ₂ TiO ₃
HM-2	2 М	анатаз + α -Li ₂ TiO ₃
HM-3	3 М	анатаз + α -Li ₂ TiO ₃

На рисунке 1 приведены дифрактограммы образцов HM-3 и HM-03, полученные после термообработки при разных температурах.

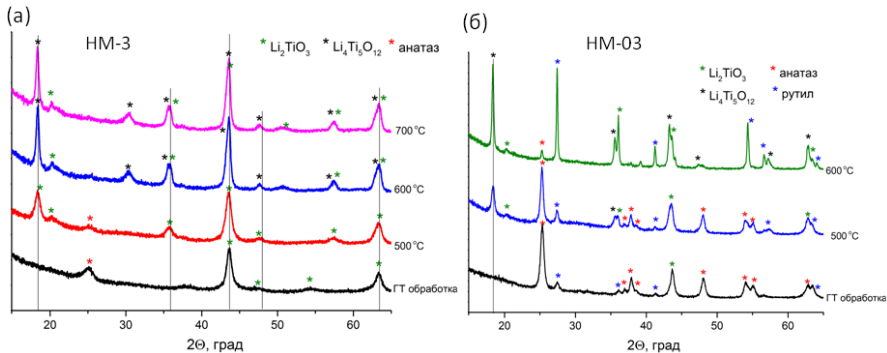


Рисунок 1 – Дифрактограммы образцов HM-3 (а) и HM-03 (б)

Образец HM-3, полученный при использовании высоких концентраций водного раствора LiOH, после термической обработки до 700 °С представляет собой двухфазную систему LTO–Li₂TiO₃, дальнейшее повышение температуры на изменение фазового состава не влияет. Оценка, сделанная по методу Ритвельда, показывает, что область когерентного рассеяния (ОКР) зерен LTO составляет 73.1±7 нм, ОКР зерен Li₂TiO₃ составляет 67.7±11 нм. Образец HM-03, полученный при использовании низких концентраций водного раствора LiOH, после термической обработки до 700 °С представляет

собой трехфазную систему LTO-Li₂TiO₃-рутил. Содержание фазы Li₂TiO₃ в двухфазных системах LTO-Li₂TiO₃ может слегка варьироваться, но всегда остается выше 50 масс. %, независимо от значения концентрации LiOH в исходном растворе. Таким образом, гидротермальный синтез не позволяет контролировать содержание фаз, поэтому оценка влияния концентрации дополнительной фазы на электрохимические и электрофизические свойства материалов, полученных гидротермальным методом, затруднена.

Твердофазный метод синтеза использовали как наиболее простой и общепринятый для получения электродных материалов. На начальном этапе работы был определен оптимальный режим механической активации (МА) исходной смеси в шаровой мельнице АГО-2 при получении LTO и бинарных систем LTO-Li₂TiO₃ и LTO-TiO₂, а также влияние времени прогрева и температуры синтеза на характеристики LTO и бинарных систем LTO-Li₂TiO₃ и LTO-TiO₂.

На следующем этапе проводили структурные исследования бинарных систем LTO-Li₂TiO₃ и LTO-TiO₂, а также стадийность фазообразования в этих системах. Содержание дополнительной фазы зависит от соотношения Li:Ti. В случае избытка по Li дополнительной фазой является моноклинный β-Li₂TiO₃ (пр. гр. C2/c), в случае недостатка по Li дополнительной фазой в бинарных системах является рутил, кристаллизующийся в тетрагональной сингонии (пр. гр. P42/mnm). Концентрация фаз в бинарных системах, уточненная с помощью полнопрофильного анализа по методу Ритвельда, представлена в таблице 2.

Таблица 2 – Содержание фаз Li₂TiO₃ или TiO₂ (масс. %) в бинарных системах в зависимости от соотношения Li:Ti

Соотношение		Фаза масс. %		Соотношение		Фаза масс. %
Li	Ti	Li ₂ TiO ₃	LTO	Li	Ti	TiO ₂
4.4	5	9.7 %	4:5	3.6	5	11.6 %
4.8	5	19.7 %		3.2	5	20.3 %
5.2	5	28.4 %		2.8	5	29.8 %

На дифрактограммах двухфазных систем в области углов 2θ от 41 до 44° (рисунок 2) хорошо видно, что в зависимости от отношения Li:Ti закономерно изменяется содержание фаз в бинарных системах: фазы Li₂TiO₃ при избытке Li, или фазы рутила при недостатке Li. Таким образом, количественное содержание фаз при твердофазном синтезе легко контролируется. В зависимости от отклонения от стехиометрии по Li или Ti можно получать бинарные системы с определенным процентным содержанием дополнительной фазы. На рисунке 3 представлены порошковые дифрактограммы, полученные в ходе твердофазной реакции между Li₂CO₃ и рутилом TiO₂, взятыми в атомном соотношении Li:Ti = 4.8:5, т.е. при избытке по Li, что приводит к получению бинарной системы LTO-Li₂TiO₃.

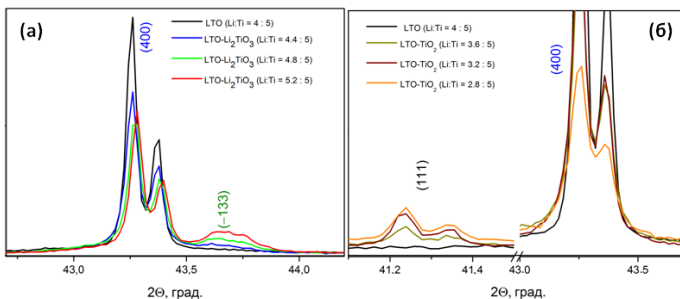


Рисунок 2 – Дифрактограммы бинарных систем LTO- Li_2TiO_3 (а) и LTO- TiO_2 (б) в зависимости от соотношения Li:Ti

На дифрактограммах в области температур от 930 до 950 °С, когда одновременно присутствуют фазы LTO и $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$, довольно сложно идентифицировать фазу $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ из-за сходства дифрактограмм этих фаз. Наиболее интенсивные пики фазы Li_2TiO_3 перекрываются с рефлексами фазы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Когда фаза Li_2TiO_3 присутствует в небольших количествах, ее обнаружение на дифрактограммах становится затруднительным, и рефлексы фазы Li_2TiO_3 могут быть ошибочно отнесены к фазе $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Исследование методом динамической дифрактометрии в пучках синхротронного излучения *in situ* позволяет надежно идентифицировать фазу Li_2TiO_3 и оценить её содержание в зависимости от исходного соотношения Li:Ti.

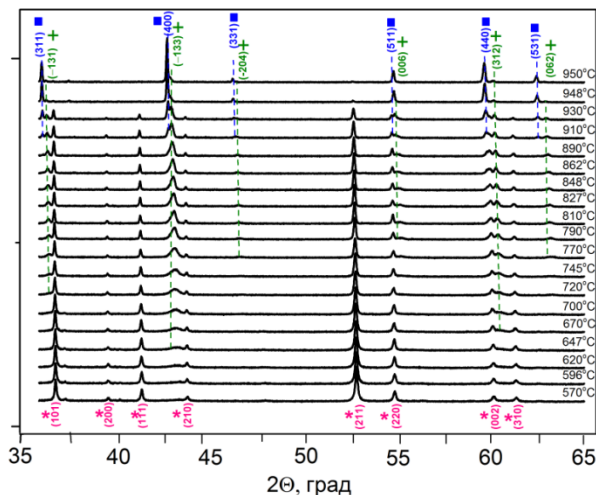


Рисунок 3 – Дифрактограммы, полученные при твердофазном синтезе бинарной системы LTO- Li_2TiO_3 , в диапазоне $2\theta=41 - 44^\circ$

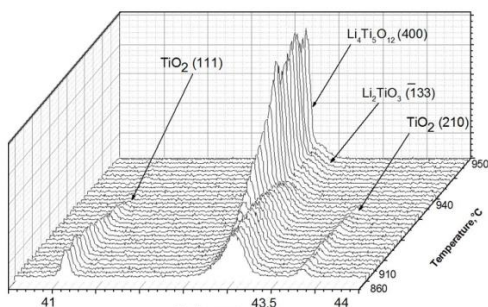


Рисунок 4 – Дифрактограммы, полученные при синтезе двухфазной системы LTO-Li₂TiO₃, в диапазоне 2θ=41 - 44°

стадиям твердофазной реакции между карбонатом лития и рутилом.

На рисунке 4 показана увеличенная часть дифрактограммы в диапазоне 2θ от 41 до 44°, на которой хорошо видно, что при избытке карбоната лития кроме LTO присутствует и фаза Li₂TiO₃.

На контурных диаграммах бинарных систем (рисунок 5), полученных методом динамической дифрактометрии в пучках СИ, независимо от избытка или недостатка по Li, можно выделить температурные области, соответствующие трем

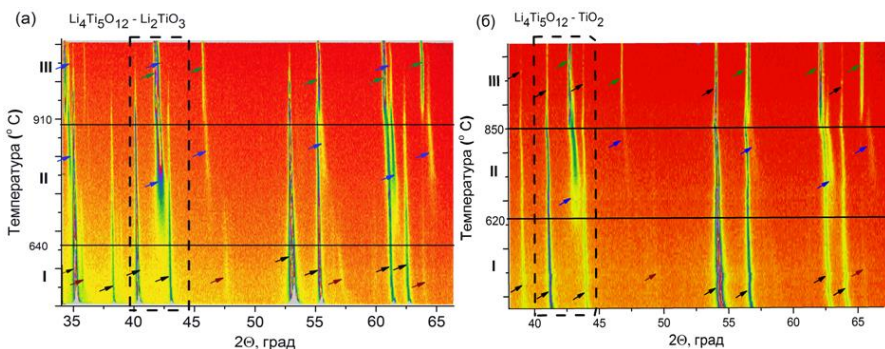


Рисунок 5 – Контурные диаграммы бинарных систем: LTO-Li₂TiO₃ (а), LTO-TiO₂ (б). Стрелки: черная, бордовая, синяя, зеленая обозначают фазы TiO₂, Li₂CO₃, Li₂TiO₃, Li₄Ti₅O₁₂, соответственно

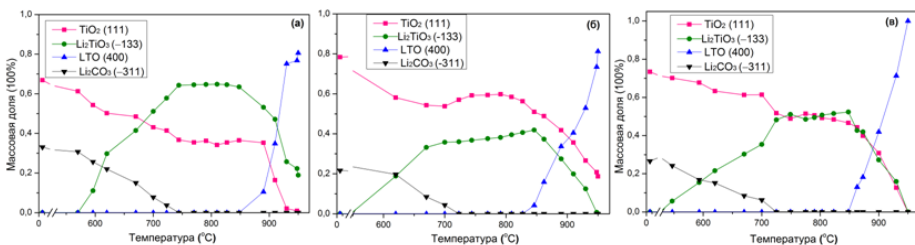


Рисунок 6 – Изменение содержания фаз в зависимости от температуры в процессе синтеза монофазного LTO (б) и бинарных систем LTO-Li₂TiO₃ (а), LTO-TiO₂ (б)

Аналогичные эксперименты были проведены для систем с различным соотношением Li:Ti в исходной смеси. На основании полученных дифракционных данных были построены температурные зависимости относительного содержания (масс. %) исходных фаз и фаз, образующихся в процессе синтеза монофазного LTO и бинарных систем LTO-Li₂TiO₃ и LTO-TiO₂ (рисунок 6).

Полученные методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) изображения частиц бинарных систем и анализ карт распределения элементов позволяет предположить, что в

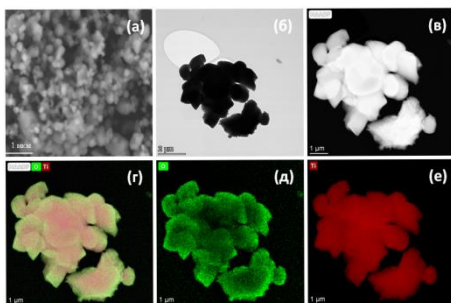


Рисунок 7 - Электронные микрофотографии LTO-Li₂TiO₃, полученные методами СЭМ (a) и ПЭМ (б - e)

двухфазной системе LTO-Li₂TiO₃ (рисунок 7) на поверхности относительно более крупных кристаллитов фазы LTO находятся малые частицы другой фазы. Так как эта фаза является обогащенной по кислороду, то ее можно идентифицировать как фазу Li₂TiO₃.

На рисунке 8 представлены микрофотографии частиц двухфазной системы LTO-TiO₂. Образец образован крупными частицами рутила, окруженными изолированными частицами LTO.

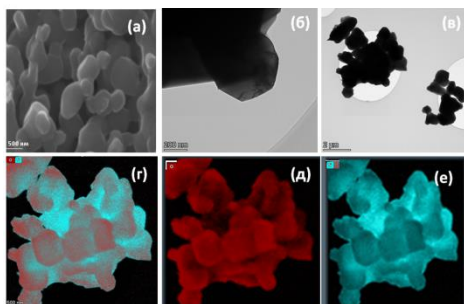
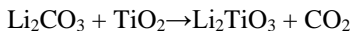


Рисунок 8 - Электронные микрофотографии LTO-TiO₂, полученные методами СЭМ (a) и ПЭМ (б - e)

Суммируя данные, полученные методом динамической дифрактометрии с использованием СИ *in situ*, расчетов сделанных на основе моделирования по методу Ритвельда, и данных электронно-микроскопических исследований для LTO и бинарных систем, можно предположить, что твердофазная реакция между карбонатом лития и рутилом протекает в соответствии со схемой, представленной на рисунке 9.

На стадии I в температурной области ниже 550 °С формируется контакт между карбонатом лития и рутилом. Химического взаимодействия между этими фазами не обнаружено.

На стадии II при повышении температуры выше 600 °C Li_2CO_3 начинает реагировать с TiO_2 на границе раздела фаз с образованием обогащенной литием фазы Li_2TiO_3 в соответствии с реакцией



Причиной образования Li_2TiO_3 , а не LTO на интерфейсах $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{TiO}_2$ может быть более высокая скорость зарождения фазы Li_2TiO_3 по сравнению с фазой LTO. Толщина слоя формирующегося продукта Li_2TiO_3 зависит от количества карбоната лития, первоначально заложенного в исходных смесях реагентов (стехиометрия, избыток или недостаток), это соответствует данным, представленным на рисунке 6.

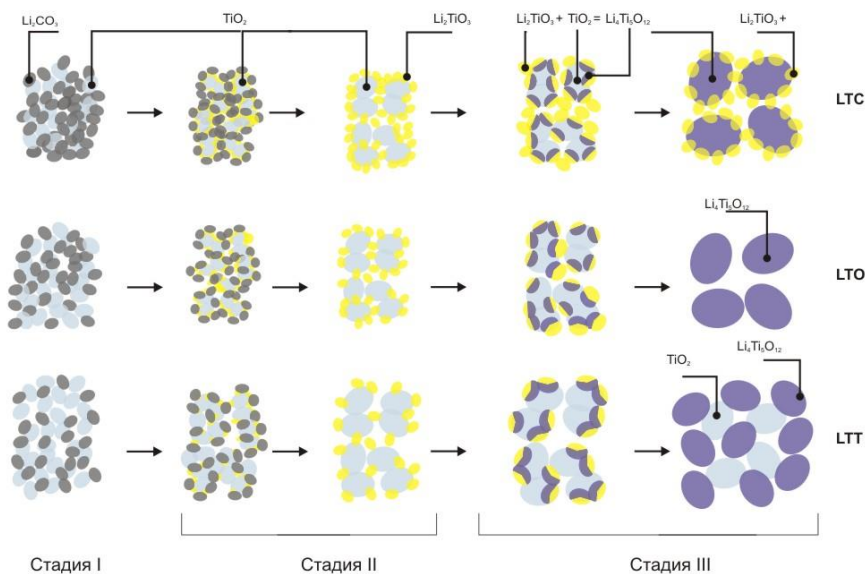


Рисунок 9 – Схема синтеза LTO и бинарных систем LTC ($\text{LTO-Li}_2\text{TiO}_3$) и LTT (LTO-TiO_2)

Во время протекания стадии III на границе фаз $\text{Li}_2\text{TiO}_3/\text{TiO}_2$ начинает формироваться слой продукта $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ в соответствии с реакцией



При стехиометрическом соотношении исходных реагентов ионы Li^+ в фазе Li_2TiO_3 и ионы Ti^{4+} в фазе TiO_2 начинают диффундировать через слой $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ с образованием продукта $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. В результате, конечный продукт представляет собой монофазу $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. В случае избытка по литию TiO_2 полностью расходуется на формирование фазы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, оставшийся

непрореагировавший слой Li_2TiO_3 локализуется на поверхности более крупных частиц (за счет протекающих параллельно процессов агрегации) и образует межфазные границы. Размер частиц фазы Li_2TiO_3 , независимо от температуры спекания, не сильно меняется, и эта фаза остается фазой с относительно малым размером частиц. В случае недостатка по литию слой Li_2TiO_3 полностью расходуется на формирование фазы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, частицы TiO_2 в процессе спекания агрегируют, в результате чего образуется двухфазная система LTO-TiO_2 , состоящая из близких по размеру частиц.

В третьем разделе приведены результаты исследования электрофизических свойств LTO и бинарных систем методом импедансной спектроскопии. Анализ спектров комплексного импеданса, частотной и температурной зависимости проводимости показал, что экспериментально измеренный импеданс LTO описывается эквивалентной схемой, представленной на рисунке 10 и включающей импеданс объема частиц (Z_b), импеданс границ зерен (Z_{gb}) и электродный импеданс (Z_{el}). Импеданс объема и границ зерен включает сопротивление (R) и элемент постоянного сдвига фаз (CPE). Для описания проводимости использовали

11 независимых параметров (преэкспоненты и энергии активации объемной проводимости σ_b и межзеренной проводимости σ_{gb} , по два параметра в элементах постоянного сдвига фаз (CPE_b , CPE_{gb} и CPE_{el}) и емкости C_b , C_{gb}). Результаты обработки данных представлены в таблице 3.

На рисунке 11 показаны экспериментальные температурные зависимости проводимости, измеренные на различных частотах электрического поля (символы), в сравнении с теоретическими кривыми, полученными обработкой данных.

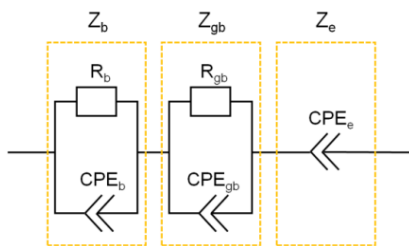
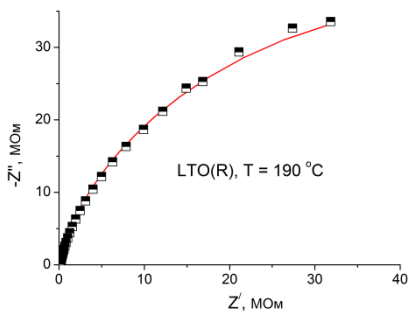
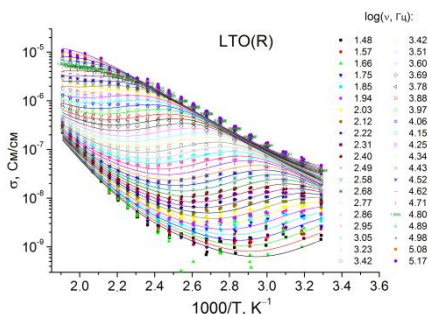


Рисунок 10 - Эквивалентная схема, используемая для интерпретации данных по импедансной спектроскопии импеданса



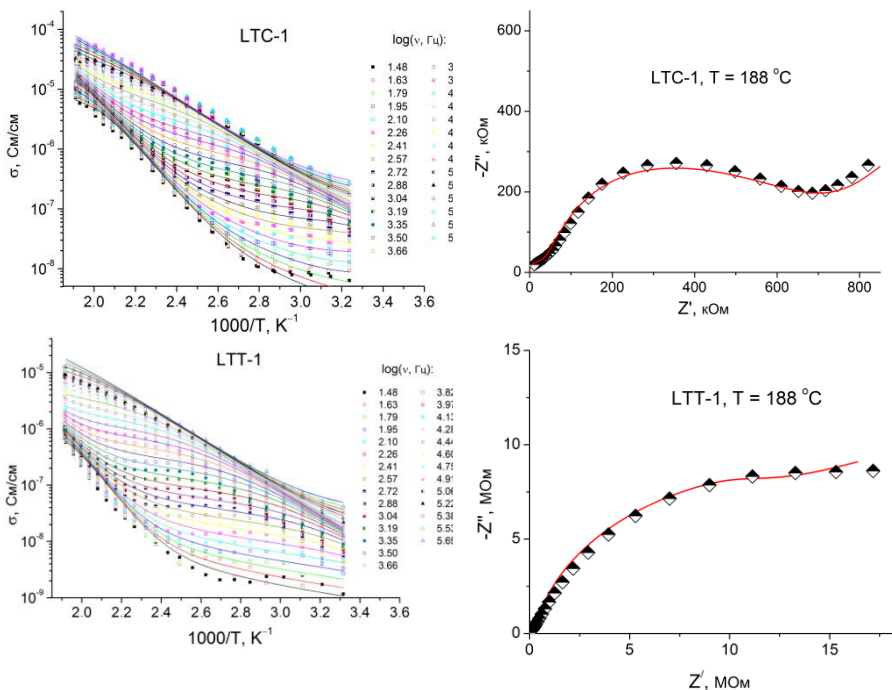


Рисунок 11 - Экспериментальные (точки) и теоретические зависимости (линии) действительной части проводимости образцов монофазного LTO и бинарных систем LTC ($\text{LTO-Li}_2\text{TiO}_3$) и LTT (LTO-TiO_2), а также годографы импеданса образцов

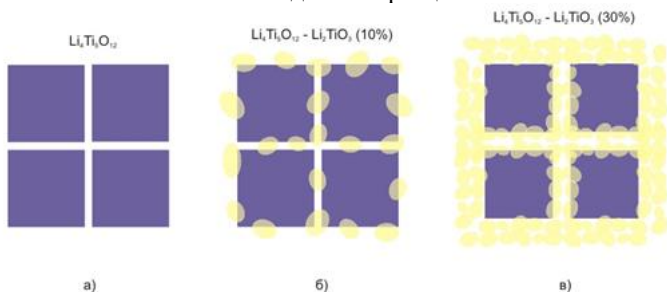


Рисунок 12 – Схематическое представление изменения морфологии при переходе от LTO (а) к бинарной системе LTO- Li_2TiO_3 (9.7 масс. % Li_2TiO_3) (б) и LTO- Li_2TiO_3 (29.8 масс. % Li_2TiO_3) (в). Крупные квадраты – частицы фазы LTO с блокирующими слоями вблизи границ зерен; желтые сферы – частицы фазы Li_2TiO_3

Как видно из данных, приведенных в таблице 3, добавление небольшого количества Li_2TiO_3 в LTO приводит к снижению сопротивления

границ зерен и увеличению значений σ_{gb} . В этом случае на границе LTO/Li₂TiO₃ возможно образование дополнительных точечных дефектов за счет межфазного взаимодействия, сопровождающегося переходом катионов из одной фазы в другую. Аналогичные процессы характерны для композиционных твердых электролитов. В результате концентрация носителей заряда вблизи границы раздела увеличивается, что приводит к уменьшению сопротивления границы зерна (увеличению значений σ_{gb}) для образцов LTO-Li₂TiO₃ (9.7 масс. % Li₂TiO₃) и LTO-Li₂TiO₃ (18.9 масс. % Li₂TiO₃). При дальнейшем увеличении концентрации Li₂TiO₃ вследствие возрастания числа частиц диэлектрической фазы Li₂TiO₃ контакты между частицами LTO размыкаются, что приводит к росту сопротивления границ зерен и уменьшению значений σ_{gb} . Схема данного процесса показана на рисунке 12.

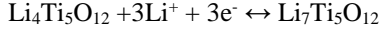
Таблица 3 – Численные значения параметров эквивалентной схемы, полученные обработкой экспериментальных данных

Имп-еданс	Параметры эквивалентной схемы	Образцы					
		LTO®	LTC-1	LTC-2	LTC-3	LTT-1	LTT-3
Z _b	A _b , См·К·см ⁻¹	7·10 ²	2·10 ³	2·10 ³	6·10 ³	0.5·10 ³	1.2·10 ³
	E _b , eV	0.47	0.48	0.48	0.53	0.48	0.48
	CPE _b , См·см ⁻¹ ·(Гц) ^{α_b}	3·10 ⁻¹¹	9·10 ⁻¹⁰	5·10 ⁻¹⁰	1·10 ⁻¹¹	4·10 ⁻¹²	1.5·10 ⁻¹⁰
	α _b	0.6	0.5	0.4	0.6	0.65	0.5
Z _{gb}	A _{gb} , См·К·см ⁻¹	2.0·10 ⁵	5.7·10 ⁶	5.6·10 ⁶	3.3·10 ⁷	1.6·10 ⁶	3.7·10 ⁶
	E _{gb} , eV	0.97	0.90	0.90	1.02	0.98	0.91
	CPE _{gb} , См·см ⁻¹ ·(Гц) ^{α_{gb}}	3·10 ⁻⁶	1.2·10 ⁻⁴	2.4·10 ⁻⁴	9·10 ⁻⁷	2.2·10 ⁻⁵	8·10 ⁻⁴
	α _{gb}	0.85	0.77	0.75	0.91	0.80	0.71
Z _c	CPE _c , См·см ⁻¹ ·(Гц) ^{α_{gb}}	4·10 ⁻⁸	8·10 ⁻⁷	8·10 ⁻⁷	3.5·10 ⁻⁷	1.1·10 ⁻⁷	5·10 ⁻⁷
	α _c	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
σ _b при 25 °С, См·см ⁻¹		3·10 ⁻⁸	5·10 ⁻⁸	5·10 ⁻⁸	2·10 ⁻⁸	4·10 ⁻⁸	1·10 ⁻⁸
σ _{ac} при 25 °С, См·см ⁻¹ *		2·10 ⁻¹³	1·10 ⁻¹¹	1·10 ⁻¹¹	1·10 ⁻¹³	6·10 ⁻¹²	5·10 ⁻¹³

* вычисляется из соотношения Аррениуса

Далее описываются электрохимические свойства образцов. Для исследования влияния концентрации оксидных добавок были проведены электрохимические исследования LTO и бинарных систем методом гальваностатического заряда/разряда в ячейках с литиевым противоэлектродом. Кривые заряда-разряда образцов, полученные при скорости заряда/разряда 0.1С, представлены на рисунке 13.

Как видно из рисунка, на зарядных и разрядных кривых, полученных для LTO и бинарных систем на его основе, присутствует плоское плато в области потенциала 1.5 – 1.6 В (отн. Li⁺/Li), соответствующее протеканию обратимой электрохимической реакции:



Теоретическое значение емкости LTO, рассчитанное для этой реакции, равно $175 \text{ мАч}\cdot\text{г}^{-1}$. Теоретическое значение Q_{th} емкости бинарных систем в зависимости от массовой доли (w) фазы Li_2TiO_3 или TiO_2 можно оценить с помощью линейного соотношения (1):

$$Q_{\text{th}} = (1 - w)Q_1^0 + wQ_2^0 \quad (1)$$

где Q_1^0 - значение теоретической емкости фазы LTO, а Q_2^0 - соответствующее значение для гетерогенной добавки - Li_2TiO_3 или TiO_2 .

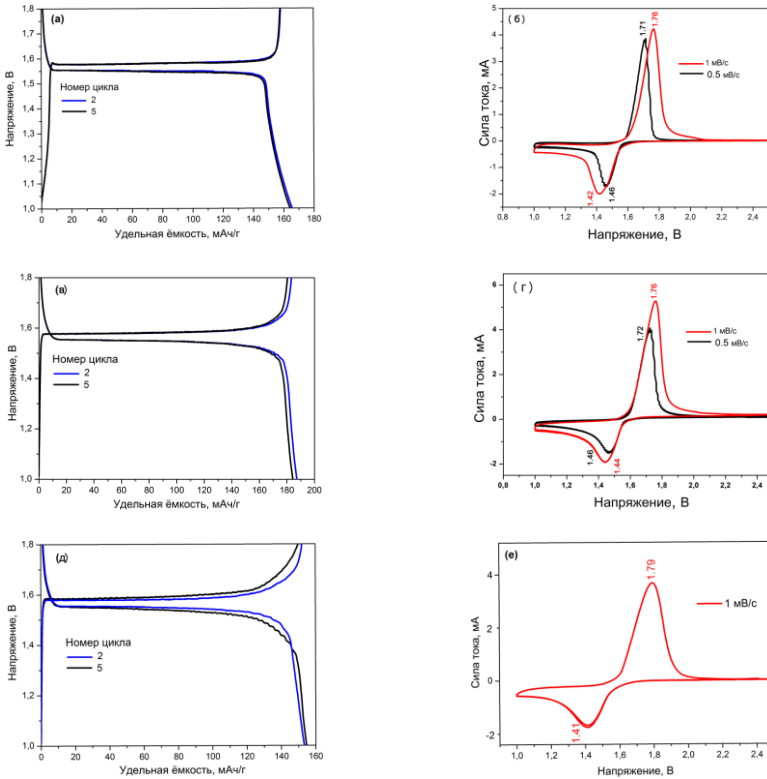
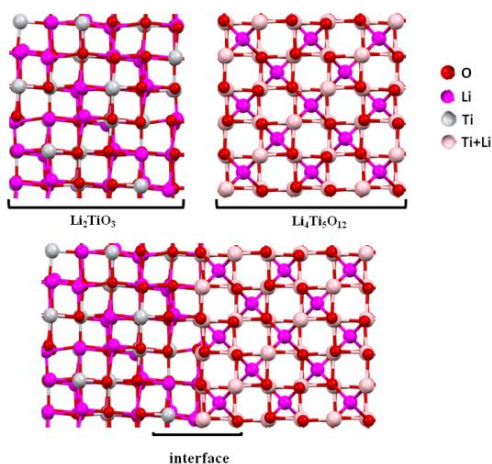


Рисунок 13 - Зарядно-разрядные кривые гальваностатического циклирования LTO (а), и бинарных систем LTO- Li_2TiO_3 (9.7 масс. % Li_2TiO_3) (б) и LTO- TiO_2 (11.6 масс. % TiO_2) (в), полученные при скорости заряда 0.1 С; а также вольтамперные характеристики этих образцов

Из литературных данных известно [2], что фаза Li_2TiO_3 (при циклировании в диапазоне потенциалов более 1.0 В (отн. Li^+/Li) и рутил с размером частиц более 1 мкм являются электрохимически неактивными материалами и значение их удельной емкости не превышает $Q_2^0 = 15 \text{ мАч}\cdot\text{г}^{-1}$ [3]. Следовательно, емкость композитов должна монотонно уменьшаться с увеличением концентрации добавки Li_2TiO_3 или TiO_2 . Тем не менее, при низких концентрациях Li_2TiO_3 емкость образца LTO- Li_2TiO_3 (9.7 масс. % Li_2TiO_3) заметно возрастает, достигая значения $186 \text{ мАч}\cdot\text{г}^{-1}$ (рисунок 13), что превышает теоретическое значение емкости чистого LTO ($175 \text{ мАч}\cdot\text{г}^{-1}$).

Таким образом, простая аддитивная модель (уравнение (1)) не позволяет объяснить высокое значение емкости для образца LTO- Li_2TiO_3 (9.7 масс. % Li_2TiO_3) (рисунок 13, б). Поэтому для объяснения наблюдаемого эффекта можно предположить, что наряду с объемным вкладом каждого



компонента, существенный вклад в общую емкость материала оказывают межзеренные границы. Этот эффект обусловлен межфазным взаимодействием между фазами LTO и $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$, происходящим за счет образования когерентных границ раздела фаз между структурно близкими фазами. Возможный вариант такой границы, при котором структуры Li_2TiO_3 и LTO, ориентированы параллельно плоскостям симметрии (100) и (110),

Рисунок 14 - Схема одного из возможных вариантов интерфейса $\text{Li}_2\text{TiO}_3/\text{LTO}$

соответственно, показан на рисунке 14. Из рисунка видно, что, несмотря на отличие симметрии и значений параметров элементарных ячеек, кристаллические структуры LTO и Li_2TiO_3 являются близкими.

На картине электронной дифракции образца бинарной системы LTO- Li_2TiO_3 (рисунок 15, б) обнаруживаются рефлексы двух фаз: рефлексы D1 и D2, соответствующие кристаллографическим плоскостям (110) и (-133) фазы Li_2TiO_3 , соответственно, и рефлексы D3, относящиеся к кристаллографической плоскости (511) фазы LTO. Детальный анализ прямого изображения, полученного методом ПЭМ на той же области частицы (рисунок 15, в), позволяет обнаружить наличие вышеуказанных кристаллографических плоскостей. Интерфейс $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}_2\text{TiO}_3$ можно выделить на изображении как широкую диффузную область, расположенную

на расстоянии 20–50 нм от поверхности частицы, в которой присутствуют кристаллографические плоскости обеих фаз. Во всех случаях фазовые границы размыты, что, учитывая близость кристаллических структур, позволяет предположить, что они когерентны.

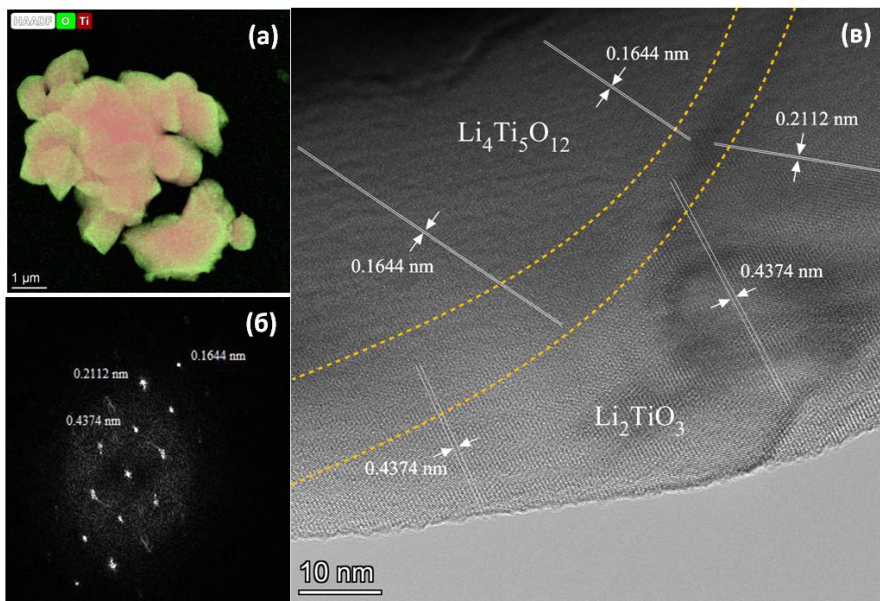


Рисунок 15 - Фотографии ПЭМ бинарной системы LTO- Li_2TiO_3 : карты распределения элементов Ti и O на частице (а), картина электронной дифракции данной области в LTO- Li_2TiO_3 (б), ПЭМ ВР, полученные из приповерхностной области одной из частиц (в)

В отличие от образцов системы LTO- Li_2TiO_3 , в системе LTO- TiO_2 когерентные границы раздела фаз методом ПЭМ не обнаружены.

Можно предположить, что в системе LTO- Li_2TiO_3 происходит взаимодействие между фазами, в результате которого изменяются свойства фазы Li_2TiO_3 в области интерфейса, что приводит к появлению электрохимической активности этой фазы. Причины повышения емкости Li_2TiO_3 в области контакта фаз пока не ясны и требуют дополнительных детальных исследований.

Для качественного описания электрохимических свойств можно предположить, что бинарная система состоит из кубических частиц LTO размером L , покрытых слоем второй фазы Li_2TiO_3 толщиной l , как показано на рисунке 16.

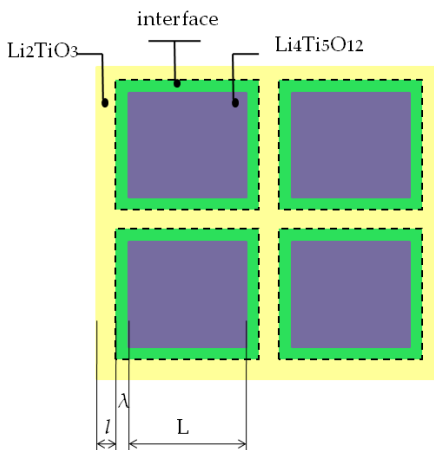


Рисунок 16 - Упрощенная модель бинарной системы LTO-Li₂TiO₃

Вблизи границ раздела LTO/Li₂TiO₃ находится слой электрохимически активной фазы Li₂TiO₃ с характерной толщиной λ . В таком приближении объемная доля Li₂TiO₃ монотонно возрастает с увеличением толщины фазы Li₂TiO₃. При малой концентрации Li₂TiO₃ (при $l \leq \lambda$) практически весь объем этой фазы попадает в область межфазного взаимодействия (интерфейса) λ . При более высоких концентрациях (при $l > \lambda$) только часть фазы Li₂TiO₃ остается электрохимически активной.

Тогда можно оценить объемные доли LTO, Li₂TiO₃ и межфазной фазы Li₂TiO₃ f_1 , f_2 и f_s , соответственно, используя безразмерные параметры $\alpha = l/L$ и $\beta = \lambda/L$ следующим образом:

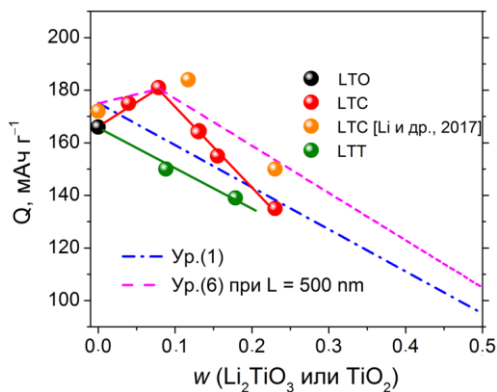


Рисунок 17 - Сравнение расчетных зависимостей, полученных на основании уравнений (1) и (6) (синяя и малиновая пунктирные линии) с экспериментальными данными, полученными нами в настоящей работе для бинарных систем LTC (LTO-Li₂TiO₃) и LTT (LTO-TiO₂) (красные и зеленые символы, соответственно), и литературными данными [4] (оранжевые символы).

$$f_1 = \left(1 - \frac{2\alpha}{1+2\alpha}\right)^3 \quad (2)$$

$$f_2 = 1 - \left(1 - \frac{2\alpha}{1+2\alpha}\right)^3 \quad (3)$$

$$f_s = f_2 \quad (\text{при } \alpha \leq \beta)$$

$$f_s = \left(\frac{1+2\beta}{1+2\alpha}\right)^3 - \left(\frac{1}{1+2\alpha}\right)^3 \quad (\text{при } \alpha > \beta) \quad (4)$$

Варьируя толщину фазы Li₂TiO₃ (l или параметр α) от нуля до бесконечности при фиксированном значении межфазной толщины λ (или параметра β), можно рассчитать объемные доли всех фаз. Массовые доли фаз можно рассчитать, используя соотношения

$$w_1 = \frac{\rho_1 f_1}{\rho_1 f_1 + \rho_2 f_2}; \quad w = \frac{\rho_2 f_2}{\rho_1 f_1 + \rho_2 f_2}; \quad w_s = \frac{\rho_2 f_s}{\rho_1 f_1 + \rho_2 f_2} \quad (5)$$

где ρ_1 и ρ_2 — плотности LTO и Li_2TiO_3 соответственно; предполагается, что плотность межфазной фазы аналогична плотности фазы Li_2TiO_3 . Теоретическое значение зарядно-разрядной емкости можно представить в виде:

$$Q_{th} = (1-w)Q_1^0 + (w-w_s)Q_2^0 + w_s Q_s^0 \quad (6)$$

где Q_s^0 - теоретическое значение для электрохимически активной области фазы Li_2TiO_3 , находящейся вблизи межфазной границы. Уравнение (6) отличается от уравнения (1) наличием дополнительного члена $w_s Q_s^0$, соответствующего вкладу границ раздела фаз (формально рассматриваемых как интерфейсная фаза) в общую емкость материала. На рисунке 17 представлено сравнение расчетных кривых, полученных на основании уравнения (6) с экспериментальными данными, полученными нами в настоящей работе, и литературными данными. Видно, что при использовании параметров $Q_s = 220$ мАч/г; $\lambda = 6$ нм; $L = 500$ нм модель позволяет на качественном уровне описать наличие повышенных значений емкости в бинарной системе LTO- Li_2TiO_3 . Отсутствие такого эффекта в двухфазной системе LTO- TiO_2 объясняется отсутствием когерентных границ раздела фаз в этих системах, что подтверждается результатами исследований образцов методом ПЭМ.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Методами рентгенодифракционных исследований, в том числе с использованием дифрактометрии в пучках СИ, проведено комплексное исследование процессов, протекающих при синтезе титаната лития $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) и бинарных систем LTO- Li_2TiO_3 и LTO- TiO_2 . Установлены основные стадии синтеза, включающие образование промежуточного продукта Li_2TiO_3 и его превращение в конечный продукт. Определены температурные диапазоны реакций.
2. Показано, что морфология продуктов синтеза, LTO и бинарных систем LTO- Li_2TiO_3 и LTO- TiO_2 , зависит от соотношения Li:Ti в исходных смесях. Показано, что в системах LTO- Li_2TiO_3 формируются когерентные межфазные границы, обеспечивающие межфазный контакт.
3. На основании результатов измерения проводимости исследуемых систем методом импедансной спектроскопии показано, что проводимость является ионной, и определяется вкладами объемной и зернограничной проводимости.
4. Установлено влияние Li_2TiO_3 и TiO_2 в LTO на величину межзеренного сопротивления образцов. Сопротивление границ зерен в композитах

LTO–Li₂TiO₃ при содержании 10–15 масс. % Li₂TiO₃ существенно ниже однофазного LTO. Эффект связан с повышенной ионной проводимостью ионов лития на границе раздела фаз LTO/Li₂TiO₃.

5. На основании сравнительного исследования электрохимических свойств анодных материалов на основе LTO и бинарных систем LTO–Li₂TiO₃ показано, что LTO–Li₂TiO₃ обладают повышенными значениями удельной емкости. Предположено, что этот эффект обусловлен дополнительным вкладом Li₂TiO₃, связанным с повышением его электрохимической активности в контакте с LTO.

СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Maier, J. Ionic conduction in space charge regions / J. Maier // *Progress in Solid State Chemistry*. – 1995. – V.23. – P. 171–263.
2. Morales, J. Electrochemical activity of rock-salt-structured LiFeO₂/Li_{4/3}Ti_{2/3}O₂ nanocomposites in lithium cells / J. Morales, J. Santos-Pena, R. Trocoli, S. Franger // *J. Nanopart Res.* – 2008. – V. 10. – P. 217–226.
3. Baudrin, E. Structural evolution during the reaction of Li with nano-sized rutile type TiO₂ at room temperature / E. Baudrin, S. Cassaignon, M. Koelsch, J.-P. Jolivet, L. Dupont, J.-M. Tarascon // *Electrochemistry Communications*. – 2007. – V. 9. – P. 337–342.
4. Li, S. Electrospun Li₄Ti₅O₁₂/Li₂TiO₃ composite nanofibers for enhanced high-rate lithium ion batteries / S. Li, J. Guo, Q. Ma, Y. Yang, X. Dong, M. Yang, W. Yu, J. Wang, G. Liu // *J. Solid State Electrochem.* – 2017. – V. 21. – 2779 – 2790.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих статьях:

1. **Козлова, А.В.** Транспортные свойства композитов Li₄Ti₅O₁₂/Li₂TiO₃ / А.В. Козлова, Н.Ф. Уваров // *Химия в интересах устойчивого развития*. - 2020. - Т. 28, № 1. - С. 30-34.
2. Zima, Т.М. Hydrothermal treatment of layered sodium titanate nanostructures and their conversion to Li₄Ti₅O₁₂ / Т.М. Zima, **А.В. Козлова**, N.F. Uvarov // *Materials Today: Proceedings*. - 2020. – V.31, Iss. 3. – P. 522-525.
3. **Kozlova, A.** Comparative study of composites Li₄Ti₅O₁₂/Li₂TiO₃ prepared by solid state and hydrothermal methods / A. Kozlova, N. Uvarov, T. Zima, A. Ulihin // *Materials Today: Proceedings*. - 2020. – V.31, Iss. 3. – P. 545-547.
4. **Kozlova, A.** Synchrotron X-ray diffraction in situ study of Li₄Ti₅O₁₂ synthesis from rutile and anatase / A. Kozlova, M. Sharafutdinov // *MATEC Web of Conferences*. - 2021. – V. 340. - Art. 01055.
5. Зима, Т.М. Одномерные слоистые структуры в качестве прекурсоров для получения наноструктурированного композита на основе литий-

- титановой шпинели / Т.М. Зима, Е.В. Симоненко, **А.В. Козлова**, Н.Ф. Уваров // Неорганические материалы. - 2022. – Т. 58, № 3. – С. 309–316.
6. **Kozlova, A.** In situ study of solid-state synthesis of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ – Li_2TiO_3 and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ – TiO_2 composites / **A. Kozlova**, N. Uvarov, M. Sharafutdinov, E. Gerasimov, Y. Mateyshina // Journal of Solid State Chemistry. - 2022. – Vol. 313. – Art. 123302.
7. **Kozlova, A.** Transport and electrochemical properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ – Li_2TiO_3 and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ – TiO_2 composites / **A. Kozlova**, N. Uvarov, A. Ulihin // Materials. - 2022. - V. 15. - Art. 6079.

Тезисы докладов и статьи в сборниках трудов конференций:

1. **Козлова, А.В.** Исследование фазообразования композитов на основе титаната лития с использованием метода РФА СИ / А.В. Козлова, М.Р. Шарафутдинов, Н.Ф. Уваров // Химические технологии функциональных материалов = Chemical technologies of functional materials: материалы 7 междунар. Рос. -Казахстан. науч.-практ. конф., Новосибирск, 28–30 апр. 2021 г. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2021. – С. 297-298.
2. **Козлова, А.В.** Электрохимические свойства композитов на основе $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ / А.В. Козлова, Н.Ф. Уваров // Электрохимические устройства: процессы, материалы, технологии: Первая Школа молодых ученых: Тез. докл. / Ин-т химии тв. тела и механохимии СО РАН. – Новосибирск, 18-20 октября 2021 г. – С. 42.
3. Глухих, В.Д. Синтез двухфазных композитов на основе титаната лития / В.Д. Глухих, **А.В. Козлова**, Н.Ф. Уваров // Наука. Технологии. Инновации: сб. науч. тр.: в 9 ч., Новосибирск, 30 нояб. – 4дек. 2020 г. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2020. – Ч. 3. – С. 12–14.
4. Зима, Т.М. Гидротермальная обработка одномерных слоистых наноструктур полтитаната натрия и образование литий титановой шпинели / Т.М. Зима, **А.В. Козлова**, Е.В. Симоненко, Н.Ф. Уваров // Химические технологии функциональных материалов = Chemical technologies of functional materials: материалы 6 Междунар. Рос. - Казахстан. науч.-практ. конф., Новосибирск, 15–16 июня 2020 г. – Алматы: Казакуниверситеті, 2020. – С. 193-194.
5. **Kozlova, A.V.** Electrochemical properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ – Li_2TiO_3 composites / A.V. Kozlova, N.F. Uvarov // Химические технологии функциональных материалов = Chemical technologies of functional materials: материалы 5 междунар. Рос. -Казахстан. науч.-практ. конф., посвящ. 85-летию КазНУ им. аль-Фараби, Новосибирск, 16–18 мая 2019 г. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2019. – С. 397-398.
6. **Козлова, А.В.** Транспортные свойства композитов $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ – Li_2TiO_3 / А.В. Козлова, Н.Ф. Уваров // Горячие точки химии твердого тела: от новых идей к новым материалам = Hot topics of solid state chemistry: from new

- ideas to newmaterials: 3 Всеросс. конф. с междунар. участием, Новосибирск, 1–5 окт. 2019 г.: тез. докл. – Новосибирск: ИПЦ НГУ, 2019. – С. 202.
7. **Козлова, А.В.** Электрохимические свойства титаната лития $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и композитов на его основе / А.В. Козлова, Н.Ф. Уваров // Наука. Технологии. Инновации: сб. науч. тр.: в 9 ч., Новосибирск, 2–6 дек. 2019 г. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2019. – Ч. 3. – С. 64-65.
 8. Уваров, Н.Ф. Композиционные электродные материалы на основе титанатов лития / Н.Ф. Уваров, **А.В. Козлова**, А.С. Улихин // Сборник трудов российской конференции «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики», 18-20 ноября 2019 г., Санкт-Петербург. - С. 75.
 9. **Kozlova, A.V.** Transport and electrochemical properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ - Li_2TiO_3 composites / A.V. Kozlova, N.F. Uvarov, A.S. Ulihin, Yu.G. Mateyshina // Abstracts of 22 International Conference on Solid State Ionics, Pyeong Chang, Korea, 16-21 June 2019. - P-MON-106.

Благодарности

Автор выражает глубокую признательность своему научному руководителю д.х.н. Уварову Н.Ф. за руководство, постановку задач и обсуждение полученных результатов. Автор выражает благодарность сотрудникам ИХТТМ СО РАН: к.х.н. Матейшиной Ю.Г., к.х.н. Улихину А.С., к.х.н. Ухиной А.В., к.х.н. Тяпкину П.Ю., к.х.н. Зима Т.М., к.х.н. Шарафутдинову М.Р., а также сотруднику ИК СО РАН к.ф.-м.н. Герасимову Е.Ю.