

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

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

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук
Уваров Николай Фавстович

Новосибирск – 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	9
1.1 Принцип работы литий-ионных аккумуляторов.....	9
1.2 Анодные материалы.....	10
1.3 Анодные материалы внедрения.....	11
1.3.1 Графит.....	11
1.3.2 Литий-титановая шпинель $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	12
1.3.3 Метатитанат лития Li_2TiO_3	22
1.3.4 Диоксид титана TiO_2	27
1.4 Бинарные системы на основе титаната лития.....	30
1.4.1 Бинарная система LTO– TiO_2	30
1.4.2 Бинарная система LTO – Li_2TiO_3	34
1.5 Синтез LTO и бинарных систем на его основе.....	36
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	45
2.1 Характеристики исходных реактивов и методики синтеза образцов.....	45
2.1.1 Твердофазный синтез LTO и бинарных систем LTO– Li_2TiO_3 , LTO– TiO_2	46
2.1.2 Гидротермальный синтез LTO.....	49
2.2 Методы исследования.....	51
2.2.1 Порошковая дифрактометрия и полнопрофильный анализ по методу Ритвельда.....	51
2.2.2 Гранулометрический анализ.....	52
2.2.3 Динамическая дифрактометрия в пучках синхротронного излучения (СИ).....	52
2.2.4 Сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия.....	53
2.2.5 Спектроскопия электрохимического импеданса.....	53
2.2.6 Хронопотенциометрическое циклирование.....	55
2.2.7 Вольтамперные характеристики.....	56
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ.....	57
3.1 Синтез LTO твердофазным методом.....	57
3.2 Синтез LTO гидротермальным методом.....	60
3.3 Твердофазный синтез бинарных систем LTO– Li_2TiO_3 и LTO– TiO_2	68
3.3.1 Структурные исследования LTO– Li_2TiO_3 и LTO– TiO_2	68
3.3.2 Морфология и химические составы композитов.....	71

3.4 Механизм синтеза LTO и бинарных систем LTO-Li ₂ TiO ₃ и LTO-TiO ₂	73
3.5 Электрофизические и электрохимические свойства LTO и бинарных систем.....	86
3.5.1 Результаты электрофизического исследования LTO и бинарных систем LTO-Li ₂ TiO ₃ и LTO-TiO ₂	86
3.5.2 Интерпретация данных эквивалентной схемы	90
3.5.3 Электрохимические исследования LTO и бинарных систем LTO-Li ₂ TiO ₃ и LTO-TiO ₂	93
3.5.4 Роль интерфейса	100
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	111
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	113
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	114

ВВЕДЕНИЕ

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 [1, 2, 3, 4]. Исследования материалов на основе LTO начались около 30 лет назад с целью замены графита в качестве отрицательного электрода в ЛИА [5]. Плато с высоким потенциалом около 1.55 В (по сравнению с Li^+/Li) превышает восстановительный потенциал большинства растворителей-электролитов, что позволяет избежать образования литиевых дендритов на поверхности анода. Это обеспечивает безопасность ЛИА с анодом LTO в отличие от ЛИА с графитовым анодом [6, 7]. Однако основным ограничением для широкого практического использования LTO являются низкие значения коэффициента диффузии лития и плохая электронная проводимость, которая, по данным разных авторов, составляет от 10^{-13} до 10^{-7} $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$ [8].

Существует два пути оптимизации ионной проводимости: поиск новых соединений и структур, или внесение изменений в уже имеющиеся материалы. Внесение изменений в уже имеющиеся материалы может происходить как за счет гомогенного допирования: когда подходящие материалы с одновалентными ионами растворяются в матрице, чтобы влиять на концентрацию носителей заряда, так и за счет гетерогенного допирования. Гетерогенное допирование – введение добавок химически не взаимодействующей, нерастворимой дисперсной фазы, что приводит к образованию в композите большого числа межфазных границ. 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 в работах [9, 10], 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 .

Анализ литературных данных показал, что наноструктурированные материалы на основе LTO с добавками TiO_2 и Li_2TiO_3 характеризуются повышенными значениями удельной ёмкости

[11, 12, 13]. 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 LTO– Li_2TiO_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 LTO– Li_2TiO_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 LTO– Li_2TiO_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 LTO– Li_2TiO_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 LTO– Li_2TiO_3 и LTO– TiO_2 в процессе твердофазного и гидротермального синтеза.
2. Предложена схема стадийного формирования продуктов химического взаимодействия при синтезе бинарных систем LTO– Li_2TiO_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 LTO– Li_2TiO_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 LTO–Li₂TiO₃.

Практическая значимость работы

Показано, что двухкомпонентные системы LTO–Li₂TiO₃, 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 LTO–Li₂TiO₃ и LTO–TiO₂ твердофазным и гидротермальным методами синтеза, изучение стадийности фазообразования, выявление промежуточных и основных фаз в бинарных системах, их содержание в зависимости от соотношения Li: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 LTO–Li₂TiO₃ и LTO–TiO₂, протекает через формирование высокодисперсного промежуточного продукта Li₂TiO₃, локализованного на поверхности частиц LTO, независимо от условий и методов синтеза.
2. Результаты исследований электрофизических и электрохимических характеристик монофазного LTO, а также двухфазных систем LTO–Li₂TiO₃ и LTO–TiO₂, указывают на существенное влияние границ раздела фаз, приводящее к снижению межзёрненного сопротивления материалов и увеличению значений удельной зарядной и разрядной емкости двухфазной системы LTO–Li₂TiO₃.

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

По материалам диссертации опубликовано 16 работ, в том числе 7 статей в рецензируемых изданиях, входящих в перечень ВАК и системы цитирования Web of Science и Scopus. Результаты, изложенные в диссертационной работе, докладывались и обсуждались на научных семинарах ИХТТМ СО РАН, а также на различных всероссийских 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

В основу диссертационной работы положены результаты, полученные лично автором или при его непосредственном участии с 2018 по 2022 гг. 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.

Соответствие паспорту научной специальности

Представленная работа соответствует паспорту научной специальности 1.4.15. Химия твёрдого тела по следующим пунктам:

Разработка и создание методов синтеза твердофазных соединений и материалов.

Изучение твердофазных химических реакций, их механизмов, кинетики и термодинамики, в том числе зародышеобразования и химических реакций на границе раздела твердых фаз, а также топохимических реакций и активирования твердофазных реагентов.

Установление закономерностей «состав – структура – свойство» для твердофазных соединений и материалов.

Изучение влияния условий синтеза, химического и фазового состава, а также температуры, давления, облучения и других внешних воздействий на химико-физические микро- и макроскопические свойства твердофазных соединений и материалов.

Структура и свойства поверхности и границ раздела фаз.

Структура и объем диссертации

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

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Принцип работы литий-ионных аккумуляторов

Электрохимические аккумуляторы накапливают электроэнергию за счет протекания обратимых электрохимических реакций и могут выделять ее в соответствии с запросами потребителей [1, 14]. Они включают три основных компонента – катод, анод и электролит [15, 16]. ЛИА накапливают электрическую энергию за счет реакций с участием ионов лития на электродах, содержащих литий. Переносчиками тока в ЛИА являются положительно заряженные ионы лития, которые, способны входить в кристаллическую решетку других материалов с образованием химической связи. Во время заряда катионы лития выходят из катода, движутся от катода через электролит к аноду и обратимо входят в материал анода, при этом электрическая энергия преобразуется в химическую энергию. В процессе разряда анод выделяет ионы лития в электролит, в результате чего ионы лития под действием градиента химического потенциала диффундируют к катоду, и высвобождают запасенную химическую энергию, создавая внешний электрический ток [1, 2, 3]. Схема работы литий-ионного аккумулятора показана на рис. 1.1 [14]. Таким образом, во время заряда и разряда происходит перенос ионов Li^+ через электролит между катодом и анодом, с сопутствующими процессами окисления и восстановления, происходящими на двух электродах. Работа ЛИА основана на обратимом, многократном переносе ионов лития между анодом и катодом.

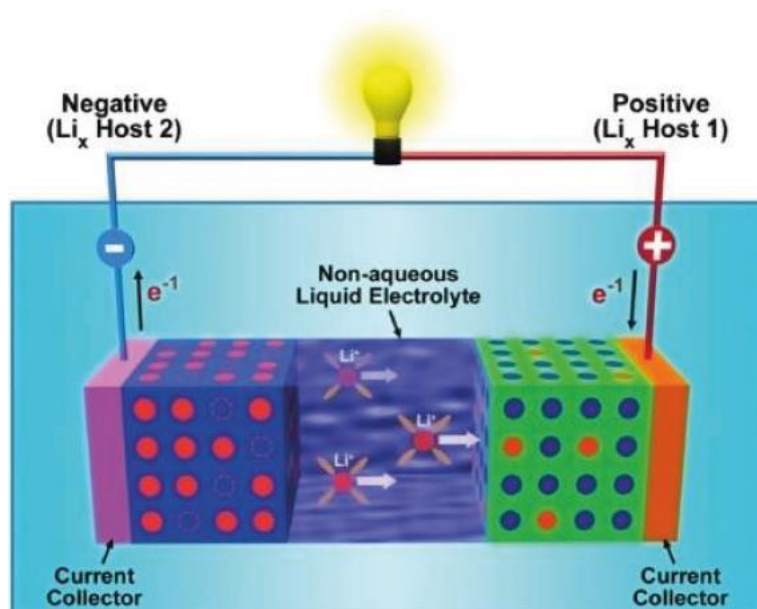


Рисунок 1.1 –Схема традиционного литий-ионного аккумуляторного элемента, в котором во время разряда ионы Li^+ мигрируют через электролит, а электроны проходят через внешнюю цепь, перемещаясь от анода к катоду [14]

ЛИА, в которых один из электродов выполнен из металлического лития, обладают повышенными напряжением и мощностью (Вт·ч/кг). Тем не менее, литий обладает высокой реакционной способностью, поэтому создание безопасных ЛИА, содержащих литий, является технологически сложной задачей. Эту проблему можно решить, переходя от использования металлического лития к соединениям, которые способны внедрять/извлекать ионы лития (Li^+) [1]. В качестве таких соединений для материалов катода используются несколько смешанных оксидов металлического лития: оксид лития-кобальта (LCO), оксид лития-марганца (LMO), фосфат лития-железа (LFP), оксид лития, никеля, кобальта, алюминия (NCA) и оксид лития, никеля, марганца, кобальта (NMC). В качестве материалов для анода интенсивно исследуются как углеродные, так и неуглеродные материалы. Такое разнообразие материалов приводит к существованию ЛИА с различными рабочими характеристиками [14].

1.2 Анодные материалы

Основываясь на электрохимическом механизме взаимодействия ионов лития с материалом анода, выделяют три группы анодных материалов [4, 15]. Для первой группы характерна реакция внедрения ионов лития, в анодный материал. Поэтому, такие анодные материалы называют материалами внедрения (*Insertion materials*), к ним относят, прежде всего, углеродсодержащие материалы, а также диоксид титана и разнообразные производные титаната лития. Для процессов внедрения характерна обратимость, что обеспечивает большое количество циклов. Однако процессы внедрения не могут обеспечить высоких значений удельной емкости, так как исходные структуры могут принять лишь ограниченное число ионов лития. Для второй группы процесс взаимодействия ионов лития с материалом анода основан на реакции конверсии (*Conversion materials*) к этой группе анодных материалов относятся оксиды, сульфиды и фосфиды преимущественно переходных металлов. Одним из популярных подходов к разработке конверсионных материалов было использование оксидов, в которых при начальной зарядке аккумулятора образуется оксид лития Li_2O , который действует как «клей», удерживая частицы легирующего материала, а также уменьшая общее изменение объема внутри частиц. Для третьей группы материалов механизм взаимодействия ионов лития с материалом анода основывается на процессе сплавообразования (*Alloying reaction materials*). К этой группе относятся отдельные элементы, металлы, сплавы, композиты на их основе, которые при электрохимической реакции образуют сложные фазы с Li (сплавы или интерметаллиды). В число таких материалов входят прежде всего элементы групп IVA (Si, Ge, Sn, Pb) и VA (P, Sb, Bi) периодической системы, а также Te и некоторые другие элементы [4, 15, 17, 18]. Преимущества и недостатки разных групп анодных материалов представлены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 –Преимущества и недостатки различных анодных материалов

Анодные материалы	Преимущества	Недостатки
<i>Insertion materials</i> Например графита: $\text{Li}^+ + \text{e}^- + 6\text{C} \leftrightarrow \text{LiC}_6$	-высокая электронная проводимость; -благоприятная микроструктура; -доступные и недорогие ресурсы.	-средняя удельная емкость ($372 \text{ мАч}\cdot\text{г}^{-1}$); -низкие токи; -проблемы безопасности.
<i>Conversion materials</i> Общая реакция: $\text{M}_x\text{O}_y + 2y \text{Li}^+ + 2y \text{e}^- \rightarrow y\text{Li}_2\text{O} + x\text{M}$, где М – переходные металлы	-высокая удельная емкость ($600\text{--}1200 \text{ мАч}\cdot\text{г}^{-1}$); -хорошая стабильность при циклировании.	-низкая кулоновская эффективность; -большой гистерезис напряжения $\approx 1\text{В}$ (разница между напряжением заряда/разряда).
<i>Alloying reaction materials</i> Общая реакция: $x\text{Li}^+ + x \text{e}^- + \text{M} \rightarrow \text{Li}_x\text{M}$, где типичные примеры М – Si, Ge, Sn, P	-высокая удельная емкость ($400\text{--}4200 \text{ мАч}\cdot\text{г}^{-1}$); -низкий потенциал делитирования; -недорогие материалы.	-низкая ионная проводимость; -сильное изменение объема (300%) материала в процессе заряда/разряда; -короткий срок службы.

Группа материалов внедрения (*Insertion materials*) является основой современных ЛИА. При выборе материала для электрода учитывают кристаллическую структуру, физические свойства (удельная емкость, электрическая проводимость, механическая стабильность и т. д.), а также химические свойства (обратимость реакции и скорость процессов внедрения/извлечения лития) материала.

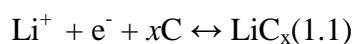
1.3 Анодные материалы внедрения

1.3.1 Графит

Углеродные материалы с различной морфологией рассматриваются в качестве перспективных анодных материалов из-за их многообещающих физических и химических

свойств. В настоящее время графит является наиболее широко используемым анодным материалом в промышленном производстве ЛИА [16].

Кристаллическая решетка графита состоит только из атомов углерода. Для неё характерна ярко выраженная слоистая структура с расстоянием между слоями, равным 0,335 нм. В графитовой структуре атомы углерода существуют в состоянии sp^2 - или sp^3 -гибридизации, и вся структура углеродного материала состоит из уложенных друг на друга графеновых плоскостей, образованных атомами углерода, связанными двойными связями. Электрохимическая активность углерода связана с внедрением Li в пространство между графеновыми плоскостями, которые обеспечивают хорошую механическую стабильность, высокую двумерную электронную проводимость материала и перенос Li вдоль графеновых плоскостей. Внедрение лития в графитовые анодные материалы протекает согласно уравнению 1.1:



где значение x может изменяться в пределах от 6 до 12 [17]. При предельном значении $x = 6$ на один атом лития приходится на шесть атомов углерода в графеновом слое и образующееся соединение имеет состав LiC_6 , что приводит к теоретической удельной емкости углерода, равной $372 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$.

Преимуществами графитового анода являются высокие значения удельной емкости и низкие значения электродного потенциала реакции (1.1) по отношению к катодным материалам. В то же время, низкий потенциал литирования ($0,2 \text{ В}$ относительно Li/Li^+), особенно когда ЛИА работает при высоких значениях тока, происходят постоянное образование и разрушение межфазного слоя твердого электролита (Solidelectrolyteinterface, SEI), что приводит к росту дендритов лития, ухудшению рабочих характеристик и делает материал опасным в эксплуатации. Кроме того, слоистая структура графита претерпевает значительные деформации при протекании процессов внедрения/извлечения лития во время заряда/разряда ЛИА, что приводит к падению зарядной/разрядной ёмкости при циклировании. Относительно низкие значения коэффициента диффузии иона лития в углеродных материалах (от 10^{-12} до $10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$) приводит к умеренным значениям удельной мощности [20, 21].

1.3.2 Литий-титановая шпинель $Li_4Ti_5O_{12}$

Впервые возможное применение LTO в качестве материала для отрицательного электрода было описано в 1994 г. [22]. LTO кристаллизуется в кубической сингонии (пр.гр. Fd-3m) [23] и относится к материалам со структурой шпинели AB_2C_4 . Формулу соединения $Li_4Ti_5O_{12}$ можно

представить в виде замещенной шпинели $\text{Li}_3[\text{Li}_1\text{Ti}_5]\text{O}_{12}$, $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ или $\text{Li}[\text{Li}_{1/6}\text{Ti}_{5/6}]_2\text{O}_4$, где в квадратных скобках указаны атомы, находящиеся в подрешетке В шпинельной структуры AB_2C_4 [24]. В элементарной ячейке шпинели ионы распределены по трем подрешеткам, расположенным в позициях 8a, 16d и 32e по Вайкоффу. Тетраэдрические позиции 8a и октаэдрические позиции 32e полностью заняты ионами Li и O, соответственно, в то время как октаэдрические позиции 16d случайным образом заняты ионами Li и Ti в соотношении 1:5 [25]. В структуре остаются незаполненными октаэдрические позиции 16c и тетраэдрические позиции 8b и 48f, в которые внедряются ионы лития при протекании электрохимического процесса [26].

Процесс литирования протекает в две стадии. На первой стадии ионы лития из позиции 8a и внешние ионы лития (из раствора электролита) перемещаются через позиции 8a в пустые позиции 16c. Переход катионов лития из положений 8a в позиции 16c приводит к сжатию решетки, во время литирования [27]. Этот переход вызван, по-видимому, кулоновским отталкиванием между ближайшими ионами лития, находящимися на расстоянии 0.181 нм и занимающими позиции 8a и 16c рис. 1.2 [28]. В работе [29] авторы указывают на относительно низкие расчетные значения, энергии активации миграции ионов лития из позиции 8a в позицию 16c (около 0.3 эВ), что может способствовать быстрому переносу ионов лития.

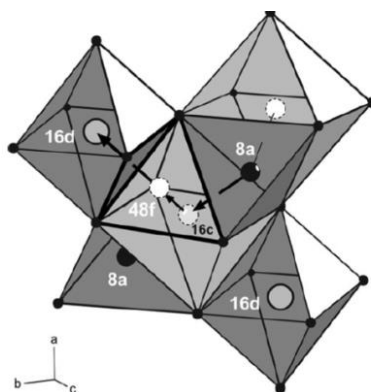
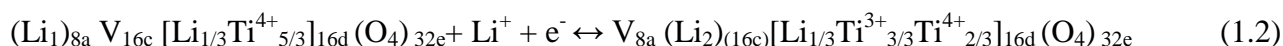


Рисунок 1.2 – Кристаллическая структура $\text{Li}_{(8a)}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]_{(16d)}\text{O}_{4(32e)}$ (пр. гр. Fd-3m). Серыми сферами обозначены ионы титана, черными сферами - ионы Li. Сферы, нарисованные пунктирной линией, показывают временно занятые участки. Возможные пути перемещения указаны стрелками [28]

В результате процесса литирования дополнительные ионы лития внедряются в одну элементарную ячейку шпинели и располагаются в октаэдрических позициях 16c, а тетраэдрические позиции 8a освобождаются, что приводит к фазовому переходу первого

порядка от структурного типа шпинели $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ к структурному типу каменной соли $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (рис. 1.3), согласно уравнению 1.2 [30]:



Одновременно происходит восстановление части ионов Ti^{4+} , находящихся в октаэдрических положениях, до ионов Ti^{3+} [31].

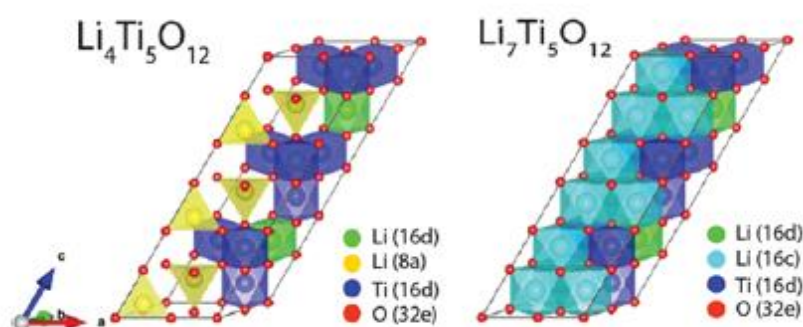


Рисунок 1.3 – Структурно оптимизированные решетки $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [31]

Одной из наиболее важных причин потери ёмкости при циклировании электродов ЛИА является деформация решетки. Изменения параметров решетки и объема элементарной ячейки $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($0 < x < 3$) во время циклирования очень малы и составляют не больше 0.1 – 0.2% [5, 32, 33], что обеспечивает электродному материалу высокую стабильность и исключительную обратимость [34]. На рис. 1.4 показаны изменения параметров решетки при переходе от фазы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (8.3595 Å) до фазы литированной шпинели со структурой каменной соли $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (8.3538 Å).

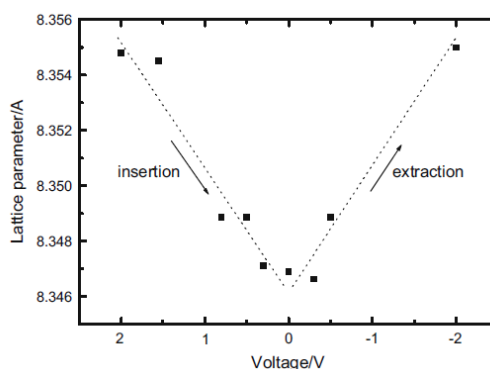


Рисунок 1.4 – Эволюция параметров решетки $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ в течение первого гальваностатическое переключение между 0.0 и 2.0 В [5]

Электрохимическое введение лития, приводящее к постепенной замене заполненных позиций 8a заполнением позиций 16c, демонстрирует очень плоское плато напряжения при 1.55 В относительно Li/Li^+ (рис. 1.5) в широком диапазоне общих концентраций $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, где $0.09 < x < 2.91$, с теоретической емкостью $175 \text{ мАч}\cdot\text{г}^{-1}$, и практической обратимой емкостью около $160 \text{ мАч}\cdot\text{г}^{-1}$ [35, 36]. Такое плато напряжения обычно объясняется двухфазным сосуществованием фазы с низким содержанием лития и фазы с высоким содержанием лития во время внедрения, а также наличием стабильной окислительно-восстановительной пары $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ во время цикла разрядка-заряд.

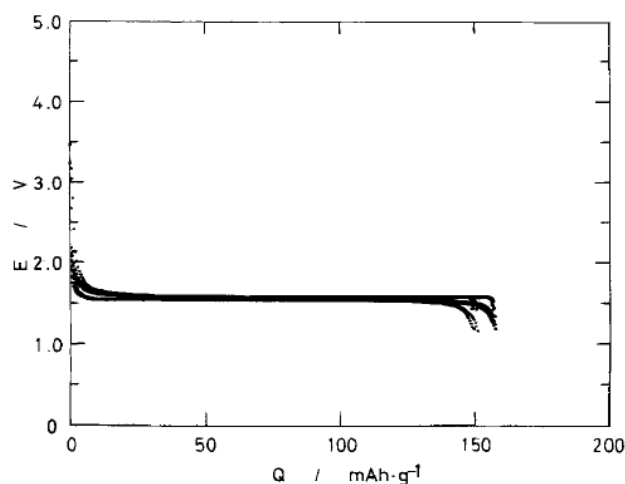


Рисунок 1.5 – Зарядно-разрядные кривые $\text{Li} / \text{Li} [\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}] \text{O}_4$ записанные при $I = 5 \text{ мАч} \cdot \text{г}^{-1}$ [32]

В работе [37] процесс литирования/делитирования описан на основе модели «ядро-оболочка» (рис. 1.6). В данной модели предполагается, что фронт реакции вместе с фазовой границей перемещается к центру частицы по мере процесса перезарядки, что приводит к сокращению площади фазовой границы.

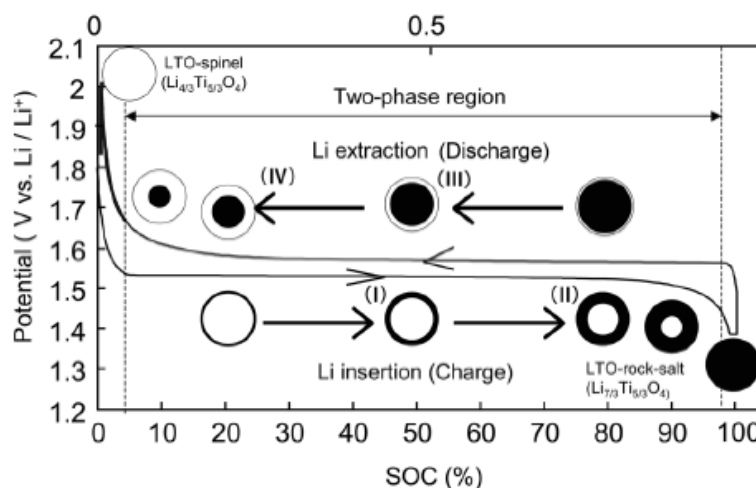


Рисунок 1.6 - Иллюстрация процесса заряда/разряда частиц $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ на основе модели «ядро-оболочка» с помощью гальваностатического заряда-разряда при 160 mAч^{-1} [37]

По мере обратимого внедрения лития на поверхности частицы LTO происходит электрохимическая реакция (1.1), которую можно в упрощенном виде представить уравнением (1.3):



Модель «ядро-оболочка» отражает представление о том, что диффузия лития в частице LTO будет происходить через оболочку с фазовой границей, перемещающейся между двумя фазами, с последующим контролем диффузии лития через расширяющуюся оболочку, что соответствует плавному падению потенциала, наблюдаемому между 1.55 и 1.0 В, соответствующее полному внедрению Li. Данная модель описывает механизм на качественном уровне, позволяя объяснить ряд экспериментальных фактов, например значительное снижение величин достигаемых емкостей при работе материала при высоких величинах тока. Процесс является обратимым, при разряде фазой находящейся на поверхности будет исходный LTO.

Электродвижущая сила (ЭДС) напряжения внедрения/извлечения лития около 1.55 В (отн. Li/Li^+) является высоким для анодного материала, однако такое напряжение превышает значение потенциала восстановления большинства растворителей электролита. В результате на поверхности электрода не образуются SEI и дендриты лития, что обеспечивает надежность и безопасность работы ЛИА с анодами из LTO, в отличие от графитовых анодов, что показано на рис. 1.7 [38].

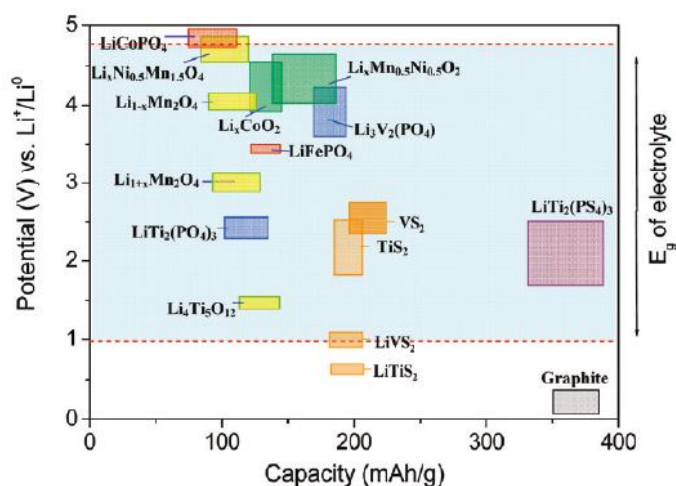


Рисунок 1.7 – Зависимость напряжения от емкости нескольких электродных материалов относительно области стабильности электролита 1M LiPF₆ в контакте с электродом [38]

На второй стадии, при более глубокой зарядке анодных материалов на основе LTO, происходит дополнительное внедрение ионов лития. В работе [26] с помощью расчетов из первых принципов была показана возможность дальнейшего внедрения лития в пустые позиции 8a, освободившиеся при фазовом превращении шпинели LTO в структуру типа каменной соли Li₇Ti₅O₁₂. Авторы показали, что материал LTO может обратимо разряжаться (примерно при 0.0 В) в литированное состояние Li_{8,5}Ti₅O₁₂. При этом теоретическая емкость может достигать значения 296 мАч·г⁻¹, соответствующего восстановлению почти всех катионов Ti⁴⁺ в соединении. Рассчитанные средние напряжения внедрения составили 1.48 и 0.05 В для литирования LTO в Li₇Ti₅O₁₂ и Li_{8,5}Ti₅O₁₂ соответственно (рис. 1.8). Дальнейшее внедрение лития в решетку Li_{8,5}Ti₅O₁₂ не происходит, поскольку потенциал внедрения становится отрицательным. Следует отметить, что при переходе от Li₇Ti₅O₁₂ и Li_{8,5}Ti₅O₁₂ кристаллическая структура не изменяется, т.е. процесс протекает по однофазному механизму.

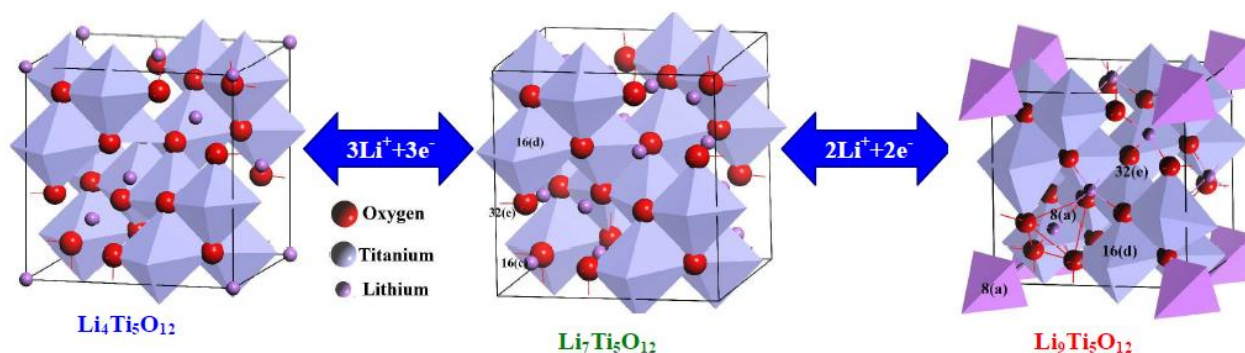


Рисунок 1.8 – Структура Li₄Ti₅O₁₂, Li₇Ti₅O₁₂ и Li₉Ti₅O₁₂ [6]

В работе [5] опытным путем были подтверждены результаты расчетов, сделанных в работе [26]. В данной работе были проведены исследования электрохимических характеристик и стабильности LTO в интервале напряжений от 0.0 В до 5.0 В (рис. 1.9). В случае разряда электрода до 0.5 В кривая заряда в основном состоит из двух областей (рис. 1.9, *b*), включая плато при 1.55 В ($159 \text{ мАч}\cdot\text{г}^{-1}$) и область с наклоном ниже 1.55 В ($12 \text{ мАч}\cdot\text{г}^{-1}$). В случае разряда электрода до 0.0 В (рис. 1.9, *c*), кривые заряда-разряда в основном состоят из трех областей, включая плато при 1.55 В ($155 \text{ мАч}\cdot\text{г}^{-1}$) и две области с наклоном ниже 1.55 В ($70 \text{ мАч}\cdot\text{г}^{-1}$).

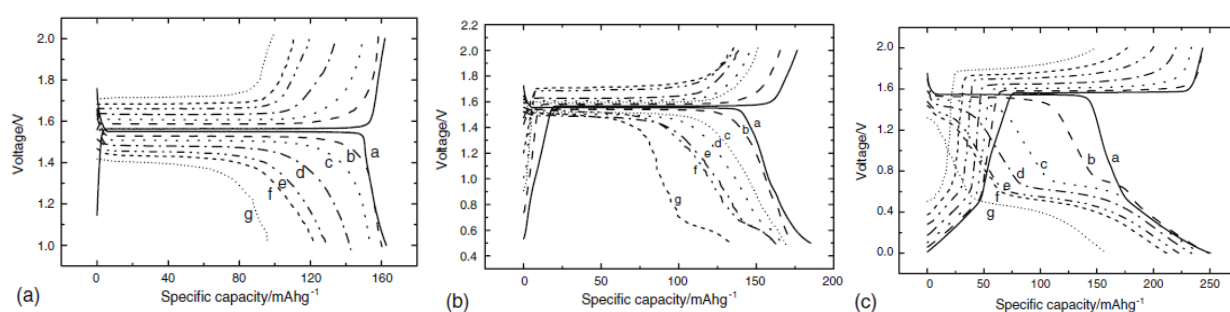
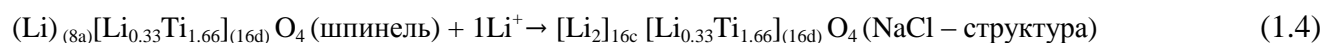


Рисунок 1.9 – Зарядно-разрядные кривые $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, полученные при разных скоростях в разных диапазонах напряжений: 1.0–2.0, 0.5–2.0 и 0.0–2.0 В.

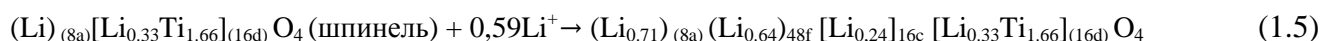
a 0.078 мА см^{-2} , b 0.78 мА см^{-2} , c 1.56 мА см^{-2} , d 3.12 мА см^{-2} , e 4.68 мА см^{-2} ,
f 6.24 мА см^{-2} , г 7.8 мА см^{-2} [5]

Появление наклонных участков указывает на новые процессы электрохимического внедрения лития при напряжении ниже 1.55 В, протекающие по однофазному механизму. При этом, кроме позиций 16с, ионы лития могут занимать тетраэдрические позиции 8а, 8b или 48f. В работе [39] показано, что химическое и электрохимическое литирование $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ до $\text{Li}_{8.5}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ проходят через различные механизмы.

При электрохимическом литировании может происходить заселение эквивалентных позиций 8а или 8b, если позиции 16с заняты.



При химическом литировании заселяются дополнительно позиции 48f и во время электрохимического эксперимента литий не может быть извлечен из позиций химически заполненного образца.



С электрохимической точки зрения искаженные тетраэдрические узлы 48f играют роль ловушки для атомов Li, которые удерживаются в структуре при циклах заряда/разряда. Следовательно, относительная заселенность позиций 48f может быть причиной ограничения обратимого внедрения/извлечения Li в структуру шпинели с понижением напряжения до 0.0В.

На рис. 1.10 видно, что по сравнению с циклированием в диапазоне 0.5 – 2.0 В (рис. 1.9, *a* и *b*) при напряжении < 1.0 В наблюдается необратимая потеря ёмкости на втором цикле.

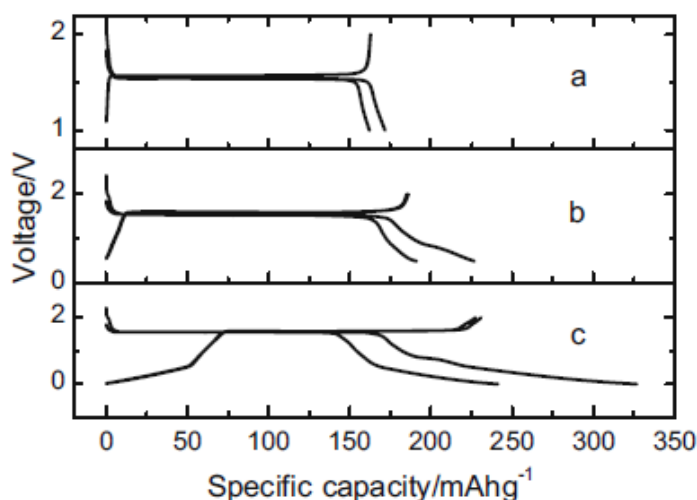


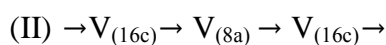
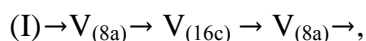
Рисунок 1.10 –Кривые заряда – разряда $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ на первых двух циклах, полученные при плотности тока $0.078 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ в различных диапазонах напряжений а) 1.0–2.0 В; б) 0.5–2.0 В; в) 0.0–2.0 В [6]

Первоначально предполагалось, что потеря ёмкости связана с образованием межфазной пленки твердого электролита (SEI) на поверхности частиц LTO во время цикла в диапазоне напряжений 0.0 –1.55 В или с реакцией восстановления/окисления, что имело место для других оксидов переходных металлов [40, 41]. Однако, согласно расчетам параметров решетки, проведенных в работах [5,39], полное изменение объема составляет менее 0.1% во время цикла в диапазоне напряжений 0.0 –1.55 В. Следовательно, это указывает на то, что обратимая емкость в диапазоне 0.0 –1.55 В для LTO связана с определенными обратимыми процессами внедрения, а необратимая потеря ёмкости связана внедрением лития в позиции 48f откуда он не может быть извлечен.

В связи с указанными выше необратимыми изменениями, для обеспечения надежной работы ЛИА с анодными материалами из LTO процессы заряда/разряда лучше проводить в диапазоне потенциалов не ниже 1 В (отн. Li), ограничиваясь первой стадией заряда/разряда.

Проводимость в LTO определяется как кристаллической структурой, так и микроструктурой реального образца. LTO имеет одно из самых низких значений

электропроводности, среди всех электродных материалов $10^{-8} - 10^{-13} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ [28, 41, 43, 44], что обуславливает относительно низкие значения рабочих токов ЛИА. Причины низкой электропроводности объясняются в работе [45]. Зависимость электропроводности (σ) LTO от температуры в координатах Аррениуса представлена на рисунке 1.11. При низкой температуре причиной малых значений σ является отсутствие вакансий в тетраэдрических позициях 8a и межузельных ионов лития в позициях 16c. При повышении температуры от $\sim 430 \text{ K}$ наблюдается существенный рост σ , что указывает на появление вакансий в позициях 8a – $V_{(8a)}$ в результате перехода части лития в пустые октаэдры 16c – $V_{(16c)}$. Перемещение катионов возможно по двум траекториям:



Вероятность прыжка по схеме (I) пропорциональна произведению концентраций носителей заряда – ионов лития в позициях 8a – на долю свободных промежуточных позиций и долю вакансий в позициях 8a. После того как половина лития перейдет из позиции 8a в позиции 16c, доминирующим станет движение катионов по схеме II. Наименьшая (0.3eV) энергия активации ионной проводимости вблизи 800 K соответствует энергии миграции лития по схеме II и свидетельствует о полном превращении структуры шпинели $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ в структуру типа каменной соли с упорядоченными катионными вакансиями в позиции 16c.

Кроме появления литиевых вакансий при повышении температуры, для шпинели LTO можно ожидать рост электропроводности за счет вклада электронной проводимости за счет нестехиометрии образца по кислороду. Автор в своей работе показывает отсутствие зависимости σ от p_{O_2} , содержание кислорода в LTO не изменяется, а измеряемая величина σ определяется не зависящей от p_{O_2} литиевой проводимостью.

Небольшой излом, в интервале температур 623 – 653 K, который можно наблюдать на рисунке 1.11, связан с тем, что при некоторой температуре степень беспорядка подвижных ионов становится настолько высокой, что плотность дефектов практически не меняется при более высоких температурах. В результате проводимость становится более слабой функцией температуры и, соответственно, изменяется энергия активации проводимости [44].

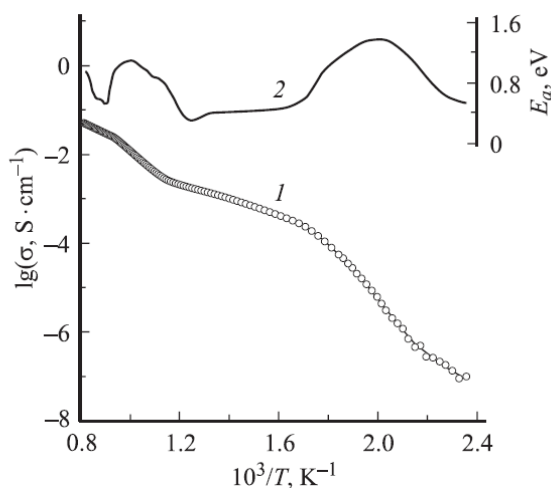


Рисунок 1.11 – Температурные зависимости электропроводности (1) и энергии активации (2)

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [45]

Шпинельная структура LTO должна быть очень устойчивой и не должна содержать вакансий кислорода и лития. Тем не менее, существование кислородных и литиевых вакансий в шпинели было подтверждено для оксида лития-марганца LiMn_2O_4 [46, 47]. В работе [48] предполагают, что шпинель LTO хоть и сильно отличается от шпинели LiMn_2O_4 , но может содержать кислородные и литиевые вакансии. На основании наблюдаемых сдвигов и уширения полос комбинационного рассеяния для LTO автор попытался привести правдоподобные объяснения происхождению нестехиометрии лития и кислорода в LTO. Авторы работы [49] пришли к выводу, что смешанное заполнение положений 8a и 16c и образование связанного с ним дефекта, приводит не только к уменьшению деформации материала LTO, но и росту ионной проводимости материала в процессе циклирования [29]. Кроме того, необходимо учитывать влияние границ зерен в пределах одной частицы [50], в состав которых могут входить кислородные или литиевые вакансии. Однако в литературе отсутствуют данные о поверхностных процессах в LTO.

В работах [26, 51, 52] изучали кристаллическую и электронную структуру LTO и $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ с помощью расчетов из первых принципов, основанных на теории функциональной плотности (DFT). На рисунке 1.12 представлена расчетная плотность состояний LTO.

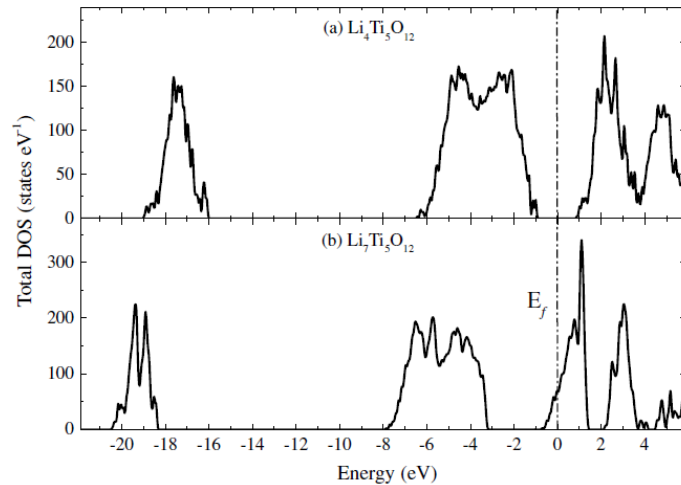


Рисунок 1.12 – Полная плотность состояний (а) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и (б) $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, рассчитанная с помощью модели расширенной ячейки $1 \times 1 \times 3$. Положение уровня Ферми соответствует нулю [63]

Самая низкая занятая зона, которая находится в диапазоне энергий от 19 до 16 эВ, образована 2s состояниями кислорода. Ширина валентной зоны составляет около 4 эВ, находится в диапазоне энергий от -6 до -2 эВ. Зона проводимости начинается примерно с 1 эВ и обусловлена вкладом 3d состояний Ti. Значение ширины запрещенной зоны составляет около 2 эВ, что указывает на изолирующие свойства LTO. После того, как ионы лития внедряются в решетку, а часть ионов лития переносятся из позиций 8a в позиции 16c, состав соединения изменяется с $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ на $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, как описано выше. В результате степень окисления ионов титана изменяется от Ti^{4+} до $\text{Ti}^{3,4+}$, что означает, что орбитали Ti-3d частично заполнены. Как показано на рис. 1.12б, уровень Ферми находится в середине зоны проводимости, т.е. вещество должно проявлять свойства металла. В результате, электронная проводимость $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ намного выше, чем у изолирующего LTO, что согласуется с экспериментальными наблюдениями [53].

1.3.3 Метатитанат лития Li_2TiO_3

Метатитанат лития – Li_2TiO_3 существует в виде трех полиморфных модификаций: $\alpha\text{-Li}_2\text{TiO}_3$, $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$, $\gamma\text{-Li}_2\text{TiO}_3$. Низкотемпературную метастабильную фазу $\alpha\text{-Li}_2\text{TiO}_3$, кристаллизующуюся в кубической сингонии (пр.гр. $Fm\text{-}3m$), получают в процессе гидротермального синтеза. При температуре выше 300 °C фаза $\alpha\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ необратимо переходит в фазу $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$. При 1150 °C β -фаза претерпевает энантиотропный переход в фазу $\gamma\text{-Li}_2\text{TiO}_3$, которая является высокотемпературной модификацией Li_2TiO_3 и кристаллизуется в кубической сингонии (пр.гр. $Fm\text{-}3m$) [54, 55, 56].

Кристаллическая структура $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ является наиболее изученной модификацией метатитаната лития. Структура $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ довольно подробно описана в работах [57, 58, 59], $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ кристаллизуется в моноклинной сингонии (пр.гр. $C2/c$). Кристаллическую структуру $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ можно представить как кубическую плотную упаковку атомов кислорода с атомами металлов, размещенными в октаэдрических пустотах. Атомы металлов образуют чередующиеся катионные плоскости (111), содержащие ионы Li и LiTi_2 . На рис. 1.13 можно увидеть три кристаллографически неэквивалентные позиции Li, а именно Li(1), Li(2) и Li(3), которые занимают позиции 8f, 4d и 4e, соответственно, а также две неэквивалентные позиции титана Ti(1) и Ti(2) занимающие позиции 4epo Вайкоффу [60, 61]. Каждая плоскость LiTi_2 на 2/3 занята атомами Ti и 1/3 Li, и может быть описана как сотовая структура с шестью ионами Ti, образующими шестиугольник, в центре которого расположен ион лития. Сложная последовательность укладки слоев LiTi_2 приводит к наличию плоскости скольжения и пространственной группе $C2/c$. Элементарная ячейка $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ включает 4 молекулы (24 атома) с параметрами решетки $a = 5.0622 \text{ \AA}$, $b = 8.7712 \text{ \AA}$, $c = 9.7487 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 100.01^\circ$, $\gamma = 90^\circ$ [62, 63].

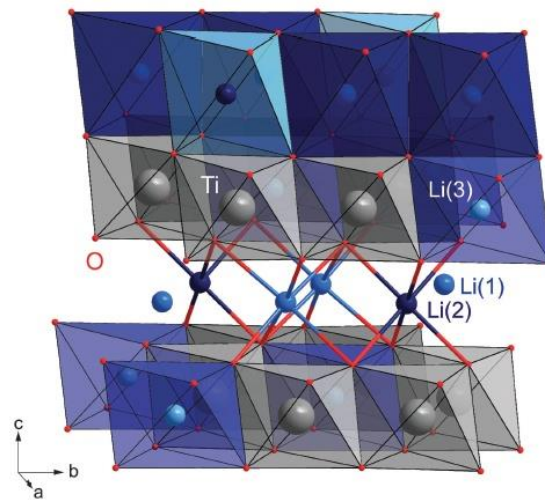
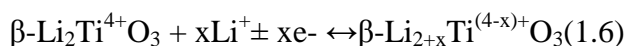


Рисунок 1.13 – Кристаллическая структура $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ [63]

Согласно современным данным, $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ считается электрохимически инертным материалом в диапазоне напряжений от 1.0 – 2.5 В [64]. В ранних работах [65, 66] было показано, что удельная емкость этого соединения лежит в диапазоне от 10 до 45 $\text{mAч}\cdot\text{г}^{-1}$.

При обратимом внедрении лития в $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ происходит обратимая электрохимическая реакция, которую можно представить уравнением (1.6):



Реакция протекает по однофазному механизму, при этом изменение параметров ячейки для основных состояний в процессе внедрения Li^+ не превышает 5 %, что говорит о том, что $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ относится к материалам с малым изменением объема или низкой деформацией [37].

В работе [69] для $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ полученного гидротермальным путем выделяют очень уширенные три плато напряжения (рис. 1.14).

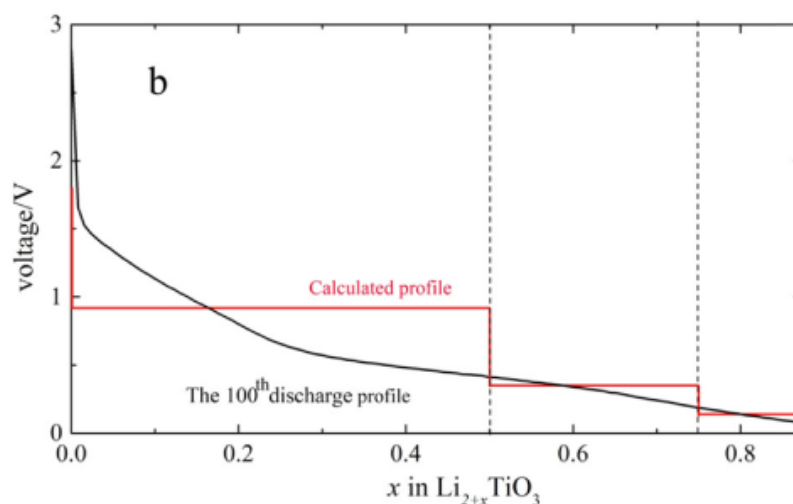


Рисунок 1.14–Теоретический расчетный профиль напряжения и экспериментальная кривая разряда, полученная на сотом цикле для $\beta\text{-Li}_{2+x}\text{TiO}_3$ [69]

Первое плато (расчетный профиль) обеспечивает удельную емкость до $30 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ за счет введения 0.5 ионов лития на элементарную ячейку при среднем уровне напряжения 0.92 В. Следующее плато обеспечивает удельную емкость $60 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ при среднем напряжении 0.35 В, и соответствует введению 1.0 моль Li^+ в элементарную ячейку. Максимальная емкость $121 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ наблюдается для третьего плато, что соответствует внедрению 2.0 ионов лития на элементарную ячейку. Максимально достижимая степень внедрения $x = 0,875$ соответствует теоретической удельной емкости около $212.6 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$. Таким образом, $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ проявляет заметную электрохимическую активность только при напряжениях ниже 0.35 В.

В работе [62] авторы предлагают три возможных механизма размещения дополнительно внедренных катионов лития в структуре $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$: в тетраэдрических междоузлиях без изменения положения остальных атомов, в позициях ионов Ti^{4+} с образованием антиструктурных дефектов и кислородных вакансий или в собственные положения лития, но при одновременном образовании вакансий титана и кислорода.

Проводимость в $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ определяется особенностями структуры и микроструктуры материала. В полностью стехиометрическом Li_2TiO_3 все регулярные позиции лития заполнены, а межузельные тетраэдрические положения не могут быть заняты вследствие влияния сил

кулоновского отталкивания между соседними ионами Li. В нестехиометрическом Li_2TiO_3 могут появиться вакансии лития, что делает возможной диффузию ионов лития. Учитывая тот факт, что нестехиометрический $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ может содержать вакансии лития как в слое (111), состоящем только из катионов Li(1), так и в слое LiTi_2 , то диффузия лития должна происходить в плоскости ab и вдоль оси c . Это означает, что проводимость лития в моноклинном Li_2TiO_3 является трехмерной при наличии вакансий. При этом, частота перескока ионов лития при 350 К чрезвычайно мала по сравнению с другими литий-ионными проводниками. Следовательно, низкая проводимость моноклинного Li_2TiO_3 в области температур 300 – 500 К может быть объяснена медленными процессами диффузии лития в этом материале [67].

Теоретический анализ каналов диффузии Li^+ показал, что возможны как миграция ионов Li^+ в плоскости ab , так и движение в направлении вдоль c , в то время как карта плотности атомного рассеяния указывает на предпочтительный одномерный путь диффузии лития в плоскости ab . Минимальные расчетные значения энергии активации, полученные из одночастичного потенциала, показали, что движение лития происходит в плоскости ab в виде зигзагообразной цепочки $\text{Li}(2)\text{-Li}(1)\text{-Li}(1)\text{-Li}(2)$ [68]. В работе [69] показано, что важную роль в диффузии ионов Li^+ играют незанятые тетраэдрические позиции 8f. Соседние диффузионные слои в плоскости ab соединены между собой двумя 8f-порами через атом $\text{Li}(2)$. Значение потенциального барьера для миграции катионов Li^+ вдоль оси c находится в диапазоне 0.56 – 0.59 эВ, в то время как для миграции ионов Li^+ в плоскости ab характерен более низкий энергетический барьер 0.52 – 0.55 эВ.

На рисунке 1.15 показан типичный график импеданса для образца $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ отожженного при 950 °С в течение 2 часов, записанный при различных температурах [70].

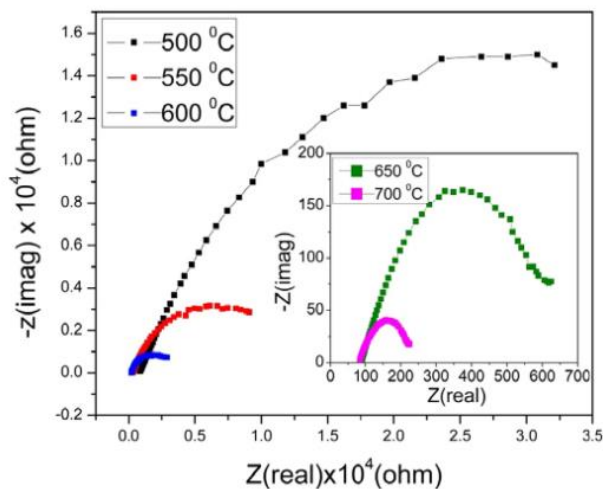


Рисунок 1.15– Графики комплексного импеданса для Li_2TiO_3 при различных температурах [70]

При всех температурах на годографах импеданса присутствует одна полуокружность, которую можно описать эквивалентной схемой, включающей два последовательно подключенных RC-элемента, соответствующих вкладам объемного и межзеренного импеданса. При всех температурах 500 – 700 °С общее сопротивление лимитируется сопротивлением границ зерен, которое намного превышает объемное сопротивление образца. Объемное сопротивление можно оценить лишь при достаточно высоких температурах. При повышении температуры точка пересечения полукруглой дуги на действительной оси смещается в сторону начала координат, что указывает на уменьшение объемного сопротивления Li_2TiO_3 с повышением температуры.

Спектроскопические измерения диффузионного отражения предсказывают, что $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ является широкозонным диэлектриком с оптической шириной запрещенной зоны E_g , равной 3.9 эВ [71]. На рис. 1.16 показаны энергетические зоны вдоль направлений высокой симметрии зоны Бриллюэна (BZ). На зонной диаграмме в окрестности энергии Ферми E_f видно, что максимум валентной зоны и минимум зоны проводимости лежат в разных точках, поэтому $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ является широкозонным полупроводником с непрямой запрещенной зоной [72].

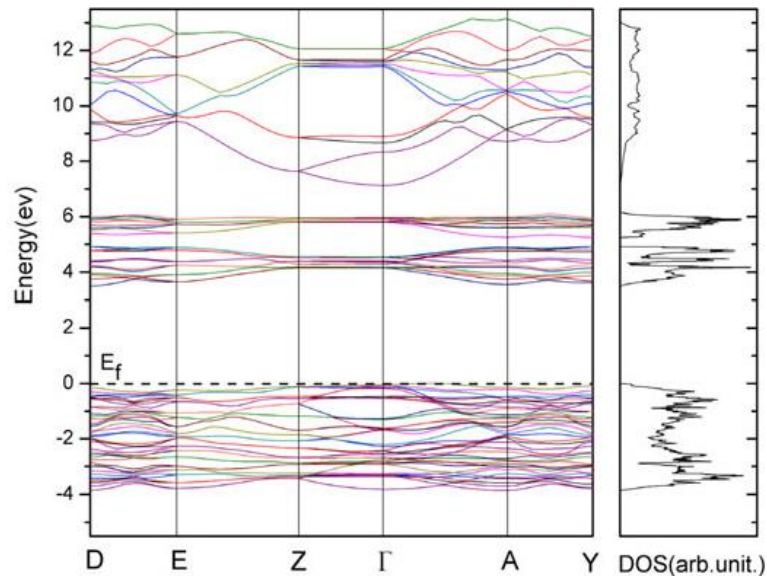


Рисунок 1.16– Электронная зонная структура вдоль линии D-E-Z-Г-A-Y и полная плотность состояний $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ в диапазоне от -7.5 до 12.5 эВ [72]

По данным авторов работы [70] $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ обладает низкой электронной электропроводностью 10^{-11} См см^{-1} при комнатной температуре, и является электрохимически неактивным материалом, аналогичным соединения Li_2MnO_3 со структурой каменной соли.

1.3.4 Диоксид титана TiO₂

Интерес к исследованию свойств различных полиморфных модификаций диоксида титана TiO₂, в том числе к наноматериалам на их основе, значительно возрос после обнаружения возможности внедрения лития в литий титановые шпинели [73,74]. В настоящее время проведены исследования электрохимических свойств таких полиморфных модификаций TiO₂, как рутил, анатаз, брукит и TiO₂-В. Среди них, рутил и анатаз играют важную роль в промышленных приложениях. Экспериментальные данные по фазам брукита и TiO₂-В ограничены из-за сложности их получения [75].

Рутил кристаллизуется в тетрагональной сингонии (пр. гр. *P42/mnm*), кристаллическая структура состоит из октаэдров TiO₆ соединенных двумя общими ребрами. Октаэдр в рутиле имеет небольшое орторомбическое искажение. Анатаз кристаллизуется в тетрагональной сингонии (пр. гр. *I4/amd*), его кристаллическая структура состоит из октаэдров TiO₆ имеющих четыре общих ребра (рис. 1.17) [76, 77, 78, 79]. Межионные расстояния Ti-Ti больше в анатазе (3.79 и 3.04 Å), чем в рутиле (3.57 и 2.96 Å), тогда как расстояния Ti-O в случае анатаза короче (1.91 и 1.95 Å), чем в случае рутила (1.94 и 1.99 Å) [80].

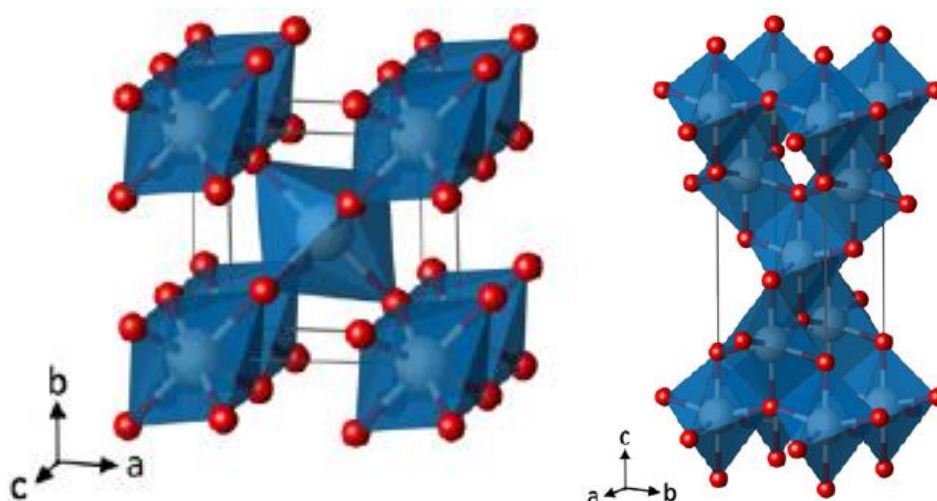


Рисунок 1.17 –Кристаллические структуры рутила (слева) и анатаза (справа) [78]

Рутил является единственной стабильной фазой диоксида титана, тогда как анатаз метастабилен при всех температурах и превращается в рутил при нагревании [79, 80, 81]. Фазовый переход анатаза в рутил является реконструктивным, что означает, что преобразование включает разрыв и преобразование связей. Реконструктивная трансформация анатаза в рутил сопровождается сокращением оси *c* и общее уменьшением объема на ~8% [77, 82]. Это сокращение объема объясняет более высокую плотность рутила по сравнению с

анатазом. При переходе к рутилу плоскости (112) анатаза сохраняются и становятся плоскостями (100) структуры рутила [83, 84, 85]. Из-за своей реконструктивной природы переход происходит медленно и независимо на каждой частице [82].

Электрохимический процесс внедрения ионов лития в TiO_2 выражается уравнением 1.7:



Окислительно-восстановительная реакция, определяемая уравнением (1.7), обычно происходит при 1.5–1.8 В относительно Li^+/Li с теоретической удельной ёмкостью $335 \text{ мАч}\cdot\text{г}^{-1}$, соответствующей предельному значению $x = 1$. Как и в случае с LTO, относительно высокие потенциалы делают электроды из TiO_2 более безопасными, чем графитовый анод, и не приводят к реакциям электрода с электролитом. Однако, существенными недостатками TiO_2 являются низкий коэффициент диффузии ионов Li^+ и низкая электронная проводимость в объеме материала, что ограничивает электрохимические характеристики электродных материалов TiO_2 . Чтобы улучшить транспортные свойства TiO_2 переходят от обычных материалов к наноструктурам, что приводит к улучшению электрохимических свойств [79].

TiO_2 -рутил в объемной кристаллической форме может содержать лишь незначительное количество Li ($<0.1 \text{ Li}$ на единицу TiO_2) при комнатной температуре [85, 86]. Принято считать, что диффузия Li в рутиле сильно анизотропна, осуществляется за счет относительно более быстрой диффузии по каналам оси c [87]. Экспериментальные исследования и расчетное моделирование показали, что коэффициент диффузии Li^+ вдоль оси c составляет примерно $10^{-6} \text{ см}^2\cdot\text{с}^{-1}$, в то время как в плоскости ab только около $10^{-15} \text{ см}^2\cdot\text{с}^{-1}$ [85]. Следовательно, ионный транспорт лимитируется медленным переносом в ab -плоскостях и не позволяет ионам Li переходить в термодинамически выгодные октаэдрические позиции, ограничиваясь переносом по каналам, параллельным оси c .

Вследствие отталкивания между катионами лития, находящимися в каналах и ионами, находящимися в плоскостях ab -плоскостях, каналы могут быть заблокированы, что приведет к снижению степени внедрения лития значительно ниже его теоретического предела [79].

Реакционная способность лития увеличивается с уменьшением размера частиц. В работе [86] сообщается о внедрении до 0.8 моль Li в наноструктурированный рутил TiO_2 (с частицами размером $10 \text{ нм} \times 40 \text{ нм}$) при комнатной температуре, в частицы рутила размером порядка 1 микрона удается внедрить не более 0.1–0.25 моль Li . Было обнаружено, что накопление Li на поверхности наноразмерных частиц может быть энергетически более выгодным, чем объемное введение. Основные кинетические ограничения связаны с механическими деформациями,

которые уменьшались по мере уменьшения размера частиц, что позволяло более эффективно вводить Li (рис. 1.18).

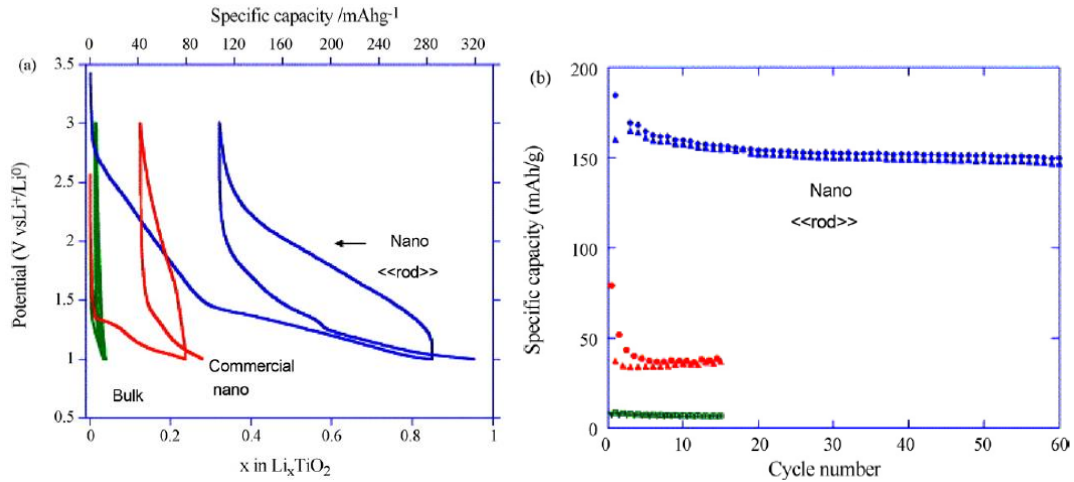


Рисунок 1.18– Кривые гальваностатического циклирования образцов рутила TiO₂ с различным размером частиц при использовании тока заряда/разряда 30 мА · г⁻¹ при 20 °С [86]

По сравнению со структурой рутила, процесс введения катионов Li⁺ в решетку анатаза проходит гораздо легче. Диффузия ионов лития в каркас структуры анатаза происходит по пути реакции, соединяющему октаэдрические междоузлия. С введением лития симметрия элементарной ячейки анатаза уменьшается, и при $x = 0.5$ (для состава Li_{0.5}TiO₂) ее исходная симметрия *I41/amd* трансформируется в орторомбическую сингонию (пр. гр. *Pmn21*) из-за исчезновения оси симметрии в одном направлении. Изменение симметрии сопровождается уменьшением элементарной ячейки вдоль оси *c* и увеличением вдоль оси *b*, что приводит к общему увеличению объема элементарной ячейки на ~4%. Резкое увеличение объема приводит к разрушению материала и уменьшению емкости. Таким образом, для объемного анатаза значение $x = 0.5$ наиболее часто указывается как предел степени электрохимического внедрения лития [88].

Подобно структуре рутила, уменьшение размера частиц до наноразмера (<100 нм), наряду с уникальной морфологией, приводит к увеличению емкости более 0.5 лития на формульную единицу за счет различных механизмов электрохимического процесса по сравнению с объемными материалами [86, 88].

Таким образом, в обычном состоянии (при размерах кристаллитов более 100 нм) обе модификации диоксида титана проявляют слабую электрохимическую активность, значения их зарядной и разрядной емкости не превышают 20 мАч · г⁻¹.

1.4 Бинарные системы на основе титаната лития

Значение межфазных границ для ионной проводимости было впервые описано в работе [92], автор провел систематическое исследование электрических свойств двухфазной системы $\text{LiI-Al}_2\text{O}_3$ и обнаружил, что смеси твердого ионного проводника с частицами изолирующей второй фазы могут показывать заметное увеличение проводимости по сравнению с чистой гомогенной системой. Эффект усиления ионной проводимости в бинарных системах в дальнейшем был развит Майером [9, 91]. В своих работах Майер подробно описывает электропроводности гетерогенных материалов: проводник/полупроводник и проводник/изолятор.

При описании ионного переноса в бинарных системах особую роль отводят рассмотрению специфики межфазного взаимодействия и возникающих в этой зоне аномалий ионного переноса. Одной из главных особенностей такого переноса является его анизотропия. Ионная проводимость вдоль межфазных границ, как правило, намного выше, чем в поперечном направлении. Это связано с тем, что зона контакта двух фаз является максимально разупорядоченной областью. Причем природа разупорядоченности может быть различной [93, 94].

Границы раздела фаз могут вносить существенный вклад в ионный и электронный перенос материалов [90]. Как было показано Майером [9, 91], 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. Кроме того, бинарные системы обладают повышенной стабильностью морфологии, которую можно контролировать с использованием оптимальных методов синтеза и подготовки образцов [95, 13]. В последние годы наблюдается большой интерес к бинарным системам на основе LTO.

1.4.1 Бинарная система LTO–TiO₂

Переход от монофазного LTO к бинарным системам LTO–TiO₂ является эффективным подходом к улучшению характеристик LTO как электродного материала [96]. В качестве основных причин в выборе TiO₂ как материала для улучшения характеристик LTO перечисляются: высокий потенциал реакции внедрения Li^+ (1.5 – 1.8 В по отношению к Li/Li^+) и низкое изменение объема от 3 до 4% во время процесса зарядки/разрядки, а также высокая теоретическая удельная емкость ($335 \text{ мАч}\cdot\text{г}^{-1}$) добавки TiO₂ [79], что позволяет осуществить ускоренное накопление большого количества лития в бинарной системе LTO–TiO₂ по

сравнению с LTO. Наиболее хорошие результаты при допировании LTO добавками диоксида титана были получены в нанокompозитах.

Отличительные характеристики нанокompозитов LTO–TiO₂ обусловлены синергетическим эффектом, достигаемым при допировании, позволяющим объединить и усилить свойства исходных материалов: повысить удельную емкость TiO₂ при условии сохранения идеального плоского плато напряжения, характерного для LTO, обеспечить высокие рабочие токи и хорошую циклируемость [97, 98]. Данные по рабочим характеристикам нанокompозитов представлены в таблице 1.2.

Ниже кратко приведены показатели синергетического эффекта в нанокompозитах LTO–TiO₂:

1) Как правило, наноструктурированные бинарные системы LTO–TiO₂ получают гидротермальным путем, что позволяет синтезировать микро/нано структуры, которые облегчают проникновение электролита в электрод и сокращают диффузионное расстояние для ионов лития и электронов (таблица 1.2).

2) Благодаря более высокой теоретической удельной емкости (335 мАч·г⁻¹), TiO₂ может вносить дополнительный вклад в общую емкость LTO–TiO₂ [100, 101, 102, 103, 104].

3) Общая проводимость электрода и транспорт ионов лития могут быть улучшены наличием анатаза TiO₂ (10⁻⁶ см²·с⁻¹) в бинарной системе LTO–TiO₂, что приводит к росту рабочих токов и скорости заряда/разряда [100].

4) На рис. 1.19 представлены кривые заряда-разряда наноструктурированного электрода LTO–TiO₂. В процессе разряда четко наблюдаются два плато, соответствующие различным окислительно-восстановительным реакциям, связанным с введением лития. Первое плато при 1.75 В приписывается фазовому переходу анатаза (или рутила) в орторомбическую фазу Li_xTiO₂ согласно уравнению 1.7. Плато при 1.55 В объясняется процессом перехода шпинельной структуры LTO в структуру каменной соли Li₇Ti₅O₁₂ в результате внедрения иона лития в шпинель LTO согласно уравнению 1.3. Длинная наклонная область между 1.55 и 1.0 В относится к псевдоемкостному накоплению лития LTO, что указывает на различные характеристики электрохимической реакции, включая процессы поверхностного переноса заряда или межфазного накопления в наноструктурированном материале [10].

5) Накопление дополнительных ионов лития на границах зерен и межфазных границах в нанокompозите LTO–TiO₂ обычно классифицируют как появление псевдоемкости, тоже вносит вклад в увеличение удельной емкости [100]. Псевдоемкостный вклад в общую емкость нанокompозита LTO–TiO₂ рассматривается как важная причина улучшения рабочих характеристик материала и сохранения высокой емкости [102].

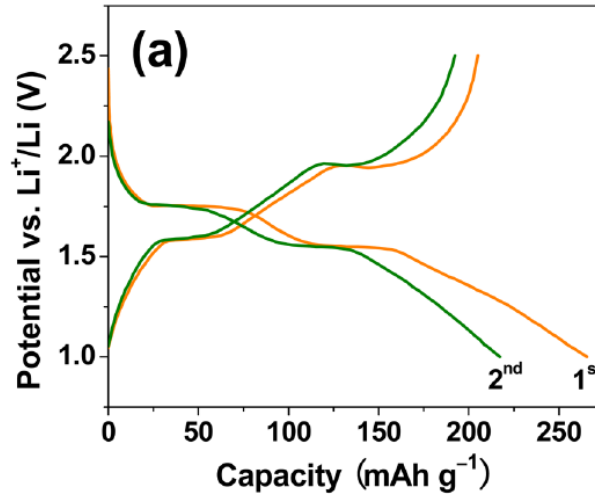


Рисунок 1.19 – Кривые разряда/заряда электрода LTO–TiO₂ при плотности тока 0.1 С [10]

6) Электронный перенос и поверхностный перенос заряда ускоряются благодаря высокой плотности межзеренных и межфазных границ [12, 90, 105, 106]. Кроме того, наличие межфазных границ может ускорить реакцию введения/извлечения ионов лития. Наличие высокой концентрации границ зерен в двухфазном нанокompозите LTO–TiO₂ позволяет запасти большее количество дополнительных ионов лития, чем в однофазных материалах шпинели LTO или TiO₂ (рис. 1.20) [102].

7) LTO, как материал с нулевой деформацией, может сглаживать изменения объема TiO₂ во время процесса литирования/делитирования [101].

8) Превосходные электрохимические характеристики полых наносфер LTO–TiO₂, представленных в работе [12], построенных из наночешек, объясняются синергетическими эффектами и уникальной иерархической морфологией нанокompозита. Преимущественно открытые грани (011) в наночешечках LTO обеспечивают непосредственно доступные каналы для введения/извлечения ионов лития в направлении [011]. Эти структурные особенности обеспечивают быструю кинетику введения/извлечения лития, что позволяет получить высокие токи. Поэтому, уникальная структура двухфазной системы LTO–TiO₂ рассматривается как решающий фактор, обуславливающий уникальные свойства материала.

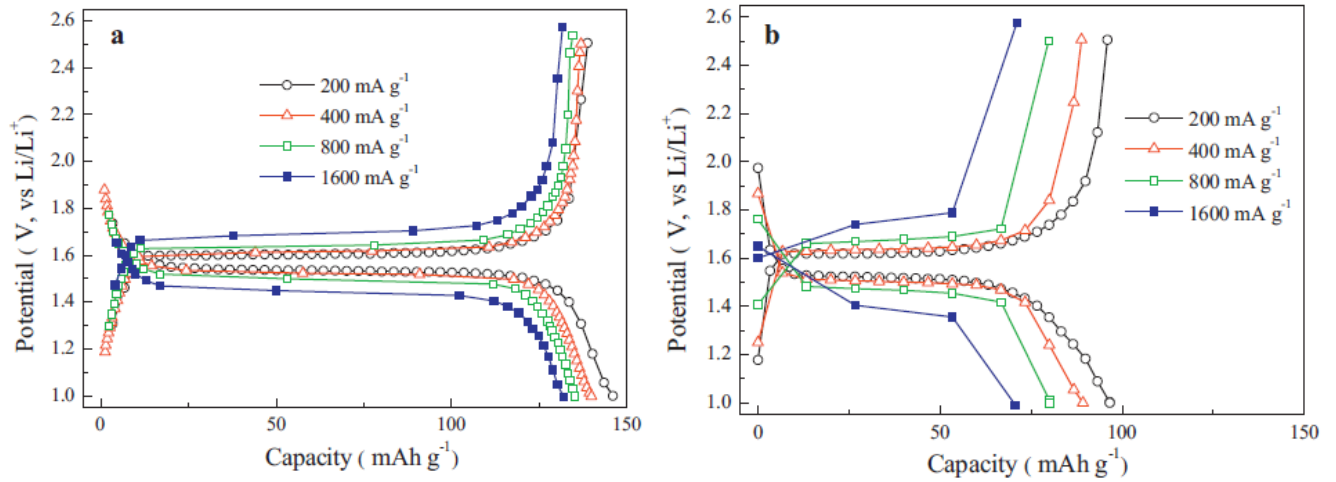


Рисунок 1.20 - Зарядно-разрядные кривые двухфазного LTO–TiO₂ (а) и однофазного LTO (б) при различных плотностях тока [102]

9) В работе [103] хорошие электрохимические свойства композитов, кроме причин перечисленных выше, объясняют тем, что существуют открытые пути диффузии ионов лития вдоль ориентации кристаллов [011] в LTO и [001] в TiO₂ (рисунок 1.21), что может благоприятствовать переносу ионов лития между фазами в бинарной системе.

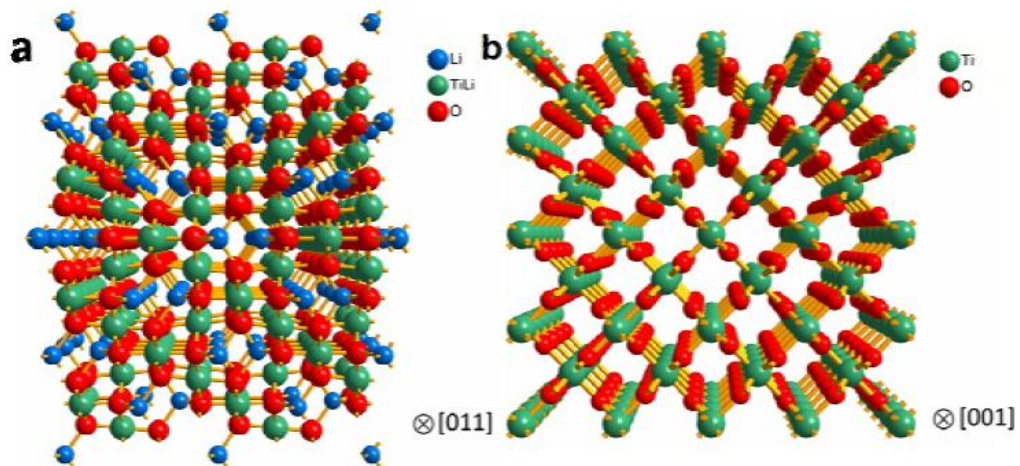


Рисунок 1.21 - Кристаллическая структура (а) LTO в направлении [011] и (б) рутила TiO₂ в направлении [001] [102]

Таким образом, гетерогенное допирование LTO наночастицами диоксида титана приводит к существенному улучшению электрохимических характеристики материала вследствие синергетического эффекта и влияния межзеренных и межфазных границ. Тем не менее, в обычных композитах с размером зерен обеих фаз более 100 нм эти эффект могут и не проявляться.

1.4.2 Бинарная система LTO – Li_2TiO_3

LTO– Li_2TiO_3 , представляет бинарную систему, где в качестве второго компонента выступает метатитанат лития Li_2TiO_3 , который, как сообщалось в разделе 1.3.3, является электрохимически инертным материалом.

Одной из первых работ, в которой описывается система LTO– Li_2TiO_3 , является работа Вётса [132]. Бинарные системы LTO– Li_2TiO_3 образуются при выгорании лития в реакции ${}^6\text{Li} (n, \alpha) {}^3\text{H}$ при 500–900 °C в термоядерном реакторе. Автор работы [132] рассматривает, как изменяется проводимость двухфазной смеси при добавлении к Li_2TiO_3 разного количества LTO. Показано, что в зависимости от количества добавляемого LTO проводимость двухфазной системы может увеличиваться, даже по сравнению с монофазным LTO.

В работе [95] для увеличения ионной проводимости и стабилизации структуры материалов электродов на основе LTO также использовали структурно совместимый компонент Li_2TiO_3 . Начальные емкости составили 169 мАч·г⁻¹ для LTO и 155 мАч·г⁻¹ для бинарной системы LTO– Li_2TiO_3 при скорости заряда /разряда 0.5 C (рисунок 1.22).

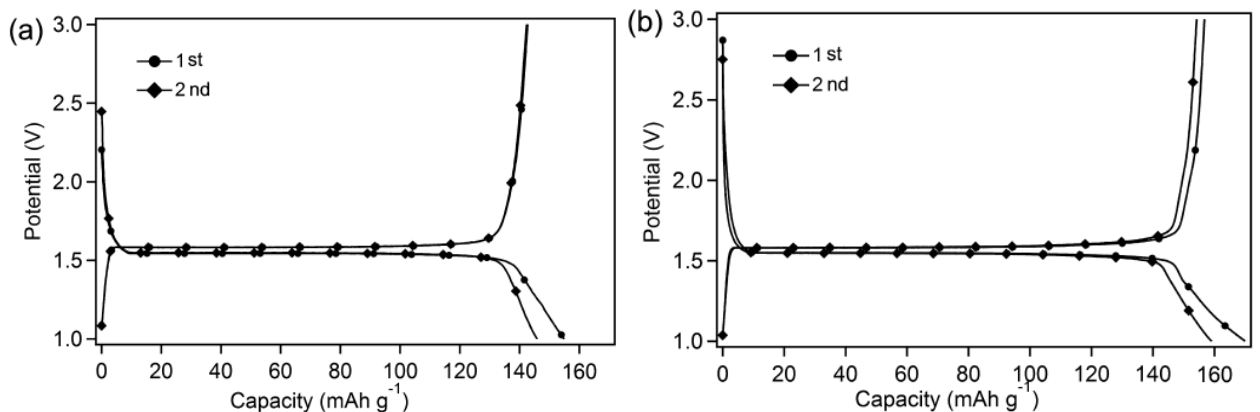


Рисунок 1.22–Кривые разряда-заряда композита $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} / \text{Li}_2\text{TiO}_3$ (а) и чистого $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (б), полученные на первых двух циклах заряда/разряда. [95]

Рассчитанная ионная проводимость LTO–Li₂TiO₃ ($1.7 \cdot 10^{-6}$ См·см⁻¹) намного выше, чем у исходных LTO ($5,7 \cdot 10^{-7}$ См·см⁻¹), и Li₂TiO₃ ($2.5 \cdot 10^{-7}$ См·см⁻¹). Автор делает вывод, что обогащенные литием границы зерен с высокой концентрацией дефектов обеспечивают ускоренную диффузию лития.

В работах [108, 109], гомогенное допирование титанатом лития Li₂TiO₃ успешно применяется для улучшения циклических характеристик некоторых катодных материалов LiMO₂ (M = Ni, Co, Mn), LiMn_{0,5}Ni_{0,5}O₂, LiFeO₂, где Li₂TiO₃ эффективно применяется для защиты активных материалов от реакции с электролитами.

Авторы работы [110] исследовали электрохимические свойства бинарных электродных материалов LTO–Li₂TiO₃ в диапазоне напряжений от 1.0 – 3.0 В.

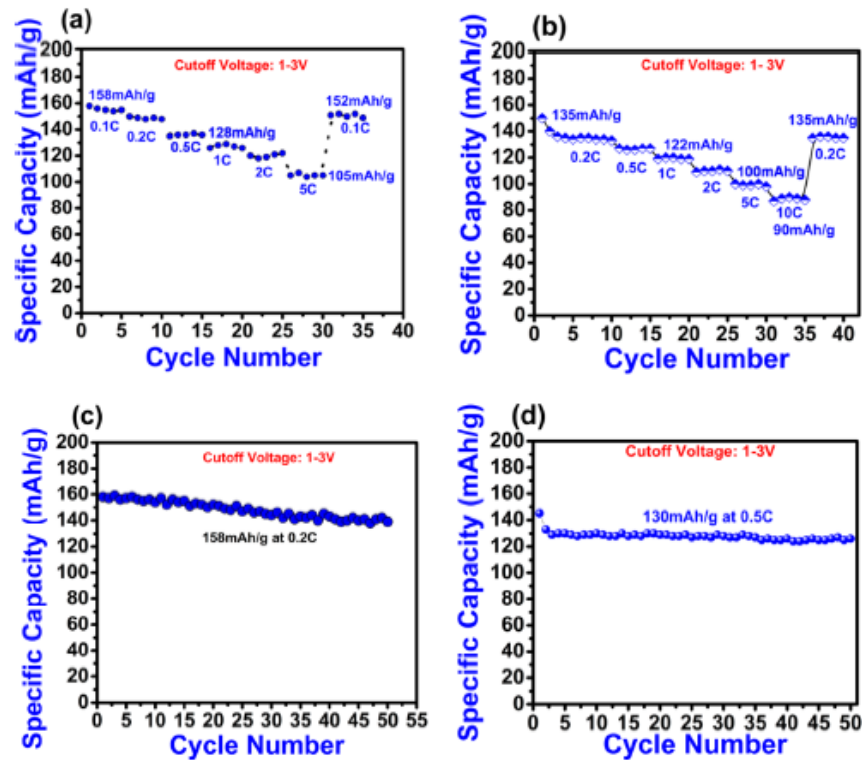


Рисунок 1.23–Зависимости емкости от скорости заряда/разряда для LTO(a) и композита LTO–Li₂TiO₃(б) в диапазоне напряжений 1.0 – 3.0 В.Соответствующие циклические характеристики для LTO(c) и LTO–Li₂TiO₃(d) [110]

Как видно из рисунка 1.23, при плотности тока 0.2 С ($35 \text{ mA} \cdot \text{г}^{-1}$) значения емкости LTO и LTO–Li₂TiO₃ составляют 150 и $135 \text{ mAч} \cdot \text{г}^{-1}$, соответственно, с разницей в $15 \text{ mAч} \cdot \text{г}^{-1}$, тогда как при более высокой плотности тока 5 С ($875 \text{ mA} \cdot \text{г}^{-1}$) эта разница уменьшается до $5 \text{ mAч} \cdot \text{г}^{-1}$.

Композит LTO–Li₂TiO₃ сохраняет относительно высокую емкость 90 мАч·г⁻¹ даже при высокой плотности тока 10 С (1.75 А·г⁻¹). Автор объясняет это тем, что по скорости заряда/разряда и стабильности композиты LTO–Li₂TiO₃ превосходят чистый LTO, что обусловлено влиянием интерфейсов.

В работе [13] была изучена электрохимическая кинетика бинарных электродов LTO–Li₂TiO₃, имеющих структуру нановолокон. Автор указывает, что при более низких скоростях (0.1, 0.5, 1 С) разрядные удельные емкости композитных нановолокон LTO–Li₂TiO₃ превосходят теоретические значения для чистой шпинели LTO (175 мАч·г⁻¹). Это явление объясняется двумя причинами. Первая причина заключается в том, что большая площадь поверхности композитных нановолокон позволяет большему количеству лития оставаться на их поверхности (границе раздела), которую можно рассматривать как дополнительное место для запасаения ионов лития [95, 110, 111]. Вторая приписывается влиянию Li₂TiO₃, в структуре которого имеется трехмерная сетка каналов диффузии ионов лития. Миграция ионов лития может происходить в плоскости (003) наряду с осевым направлением *c* [64], которое обычно является основным каналом проводимости ионов лития [112]. Хотя Li₂TiO₃ является электрохимически инертной фазой, автор предполагает, что включение соответствующего Li₂TiO₃ могло привести к улучшению ионной проводимости в нановолокнах и, кроме того, накопить дополнительное количество ионов лития на поверхности композитных нановолокон.

1.5 Синтез LTO и бинарных систем на его основе

Свойства электродного материала зависят от метода и условий синтеза. Помимо кристаллографической структуры, на реакции введения/извлечения Li⁺ оказывают существенное влияние размер и морфология электродных частиц [113, 114]. Малый размер и однородность частиц могут улучшить электрохимические характеристики электродных материалов для ЛИА [116]. Это связано с тем, что скорость процессов внедрения/извлечения лития в анодных материалах зависит, во-первых, от коэффициента диффузии иона лития [89], который определяется природой материала, а во-вторых, от длины диффузионного пути, который зависит от размера частиц материала.

Наиболее распространенные методы синтеза LTO представлены в таблице 1.2. В таблице 1.3 проанализированы особенности различных методов синтеза и рабочие характеристики полученных материалов в зависимости от метода синтеза.

Таблица 1.2 - Преимущества и недостатки методов синтеза ЛТО

Метод	Преимущества	Недостатки	Источник
Твердофазный метод (ТФС)	-простота синтеза; -возможность управлять синтезом; -обилие источника титана TiO_2 , низкие затраты на него; -легкое масштабирование; -получение хорошо кристаллизованных продуктов.	-большой размер частиц продукта реакции; -широкий гранулометрический состав материала; -неконтролируемая морфология; -высокая температура и / или длительная продолжительность стадии отжига.	[117], [118], [119]
Золь-гель метод (ЗГС)	-продукты с однородным распределением частиц субмикронного размера; -удовлетворительный контроль стехиометрии.	-высокая стоимость прекурсоров ограничивает масштабирование; -продукты реакции содержат остаточные примеси; -высокая начальная ёмкость, обычно связана с примесями, обладающими электрохимической активностью, но не обладающими стабильной структурой, что приводит к быстрой потере ёмкости.	[120], [121]
Метод сгорания раствора (МСР)	-нанокристаллические продукты с равномерно распределенными частицами; -простой, экономичный.	-требует длительной предварительной подготовки; - трудно контролируемый метод; -не подходит для массового производства в связи с большим количеством выделяющихся продуктов синтеза .	[17], [122], [123], [124]
Гидротермальный метод (ГТС)	-наноструктурированные, однородных по размеру продукты.	-плохо контролируемый процесс; не подходит для массового производства; -дорогостоящее оборудование и реагенты.	[7], [125]

Таблица 1.3

Получение			Композит	Размер зерна (нм)	Морфология	Ёмкость (мАч/г) / электропроводность	Источник
Метод	Прекурсоры	Условия					
ТФС	Li ₂ CO ₃ 5% изб., TiO ₂ ,	1) измельчение в агатовой ступке 2) отжиг 16 ч-850 °С; 3) отжиг 16 ч-900 °С	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	1,1 мкм	ЛТО выглядит как сильно агрегированные и пористые частицы.	- / электропроводность составляет 5,96 10 ⁻⁷ См / см при комнатной температуре.	[113]
ТФС	1) Li ₂ CO ₃ изб. 8%, TiO ₂ – анатаз	1) МА 400 об / мин 8ч, 2) Отжиг 24 ч-850 ⁰ С	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ (не указано наличие фазы Li ₂ TiO ₃)	500 нм	субмикро-частицы Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ с узким распределением по размерам	240 при 0,5 С, 0–2,5 В	[99]
	Li ₂ CO ₃ , TiO ₂ – анатаз, ЛТО 2,5: 5: 100 5: 10: 100	1) МА400 об / мин 6ч, 2) Отжиг 20 ч-900 ⁰ С	1) Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ 2) Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ – Li ₂ TiO ₃ – TiO ₂ 3) Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ – Li ₂ TiO ₃ – TiO ₂	1 мкм	Очень мелкие частицы сильнодиспергированные на покрытых частицах Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	1) 182 и 153 при 3 С и 5С 2) 187 и 160 при 3 С и 5С 3) 175 и 150 при 3 С и 5С	
ТФС	TiO ₂ (анатаз), Li ₂ CO ₃	МА - 4 ч 750 °С – 12 ч	Li ₂ TiO ₃ Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ – Li ₂ TiO ₃ (20%) Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ – TiO ₂ (10%)			1) 30,77 при 0,5 С, 0–2,5 В 2) 174 при 0,5 С, 1-2,5В 3) 155 при 0,5 С, 1-2,5В 4) 169 при 0,5 С, 1-2,5В	[95]

Получение			Композит	Размер зерна (нм)	Морфология	Ёмкость (мАч/г) / электропроводность	Источник
Метод	Прекурсоры	Условия					
ТФС	1)TiCl ₄ +EtOH = TiO ₂ 2) Li ₂ CO ₃ 5% изб., TiO ₂	1) сушка 6 ч - 600 2) отжиг 12 ч-500 °С; 3) отжиг1 ч-900 ⁰ С	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ -TiO ₂ (7,3%) – Li ₂ TiO ₃ (14%)	1 58 нм	Граненые частицы с четко очерченными краями. Первичные частицы спеклись.	87 при 0,2 С	[Ошибка! сточник ссылки не найден.]
ЗГС	HNO ₃ , TiO ₂ : LiOH; TEA	1) сушка геля 8 ч - 100 2) отжиг 12 ч-500 °С; 3) отжиг1 ч-900 ⁰ С	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ –TiO ₂ (1,7%)	301 нм	Граненых частиц с четко очерченными краями. Первичные частицы явно агломерированы. Высокая гомогенность.	146 при 0,2 С	
МСП	LiNO ₃ , TiO ₂ , сахароза;	1) сушка и самовоспламенение 120 °С 2) отжиг 12 ч-500 °С; 3) отжиг1 ч-900 ⁰ С	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ -TiO ₂ (3,9%)	817 нм	LCNMO характеризуется однородной морфологией со средним размером частиц 300 нм. Состоит из слегка агрегированных субмикрометрических частиц	152 при 0,2 С	
ТФС	CH ₃ COOLi · 2H ₂ O, TiO ₂ - анатаза	1) измельчение в агатовой ступке 110 об / мин при 1 час или в шаровой мельнице 320 об / мин при 1 час 2) отжиг 1 ч-500, 700, 750 °С	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ –TiO ₂ - Li ₂ TiO ₃	При 700 – 101 нм При 750 – 124 нм	Методом синтеза был получен Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ путем спекания при 700 ° С или 750 ° С через Li ₂ TiO ₃ в качестве промежуточного продукта при предварительном спекании при 500 ° С, в котором грань (002) Li ₂ TiO ₃ играет роль формы в структуре шпинели.		
ТФС	1)Li ₂ CO ₃ ; TiO ₂ - аморфный 2) 1 + глюкоза	1) МА в шаровой мельнице 6 ч в ацетоне; 2) отжиг12 ч-800 Аг;	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ / С	400 нм	Добавленная глюкоза превращаются в углерод, при этом одна часть углерода выделяется для образования оксидов углерода, препятствующих процессу агломерации.	165,6 при 0,1 С, 151,4 при 1 С 117,5 при 5 С	[33]
ТФС	Li ₂ CO ₃ ,TiO ₂ -анатаз	1) МА в шаровой мельнице в метаноле 320 об / мин при ? час 2) отжиг 24 ч - 750	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ (на представленной РФА видно пики Li ₂ TiO ₂)	0,5 мкм	Частицы имеют форму многогранника.	160 при 0,2 С	[17]
ЗГС	AcOLi, EtOH, TiCl ₄	1) сушка геля 10 ч - 120 2) отжиг 10 ч-800 °С→ А	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ –TiO ₂ - Li ₂ TiO ₃	-	Широкое распределение частиц по размерам и	119– 0,21 С после 30 циклов 92	[114]

	AcOLi, EtOH, TiCl ₄	1) сушка геля 10 ч - 120 2) отжиг 10 ч-800 °С→ А 3) МА образца А 4) отжиг 10 ч-600, 700, 800, 900°С	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ после МА и при спекании 800-10	500 нм	неправильную форму Частиц имеют правильную форму и узкое распределение по размерам.	143 мАч г-1 – 0,21 С после 30 циклов 141	
ЗГС	методом Печини Li ₂ CO ₃ 5% изб., ТВТ, ЛК, EG, HNO ₃	1) перемешали; 2) отжиг 24 ч – 95 3) отжиг 24 ч – 150 4) полимерный гель пиролиз 5 ч-350 5)отжиг 5 ч - 750	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	150 - 200 нм	Размер частиц образцов, приготовленных с помощью процесса Печини, превышал размер частиц образцов, полученных с помощью других процессов.	Ионная проводимость ниже	[147]
	цитратным путем Li ₂ CO ₃ 5% изб., СТВТ, EtOH, HNO ₃ , ЛК	1)перемешали; 2)отжиг 24 ч – 95 3)гель отжиг 5 ч – 350 4) отжиг 5 ч - 750	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ (на РФА угол 43 присутствие Li ₂ TiO ₃ хотя это не указано в статье)	110-150 нм	Образцы, отожженные при 650 °С, состояли как из относительно мелких кристаллов (размером порядка 100 нм), так и из более крупных кристаллов размером до 200–300 нм. При повышении до 750 °С температуры наблюдалась явная тенденция к увеличению размера частиц		
	через EDTA-цитратный путь Li ₂ CO ₃ 5% изб., СТВТ, EtOH, HNO ₃ , EDTA, ЛК	1.перемешали; 2.отжиг 24 ч – 95 3.гель отжиг 5 ч – 350 4.отжиг 5 ч - 750	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	150 - 170 нм	Использование этиленгликоля, лимонной кислоты и ЭДТА достаточно эффективно для предотвращения агрегации и последующего роста наночастиц лития титаната.		
ЗГС	AcOLi, ТВТ, EtOH, TEA	1.перемешали; 2.сушка 6 ч – 85 3.гель отжиг 5 ч – 500 4.отжиг 24 ч – 600-950	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ (на РФА видно присутсвие Li ₂ TiO ₃ хотя это не указано в статье)	105 223 нм	Приготовленные порошки Li – Ti – O имели однородную морфологию со средним размером частиц около 100 нм	Разрядная 168 – зарядная 151 при 0,1 С Разрядная 128 – зарядная 121 при 0,1 С	[128]
ЗГС	AcOLi, ТВТ (разн конц), PEO, AcOH - ледяная	вак.сушка при 80°С 48 ч 600 °С – 4 ч	1)Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ 2)Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ – TiO ₂ на РФА хорошо видны фазы Li ₂ TiO ₃ , но об этом в статье не	3-5 мкм	Эллипсоидоподобные частицы с микромасштабным размером , состоящие из многочисленных нанокристаллов в диапазоне от 30 до 80 нм, образующих пористую структуру.	1)124 при 0,5 С, 1-3В 49 при 30 С 2)166 при 0,5 С, 1-3В 89 мАч / г при 30 С	[56]

			указывается				
ЗГС	TBT*, EtOH, AcOLi 1) Li: Ti 2: 1 2) Li: Ti 4: 5 3) Li: Ti 4,8:5	сушка при 200 ⁰ С, Отжиг 3 ч-800 ⁰ С + 2ч-800 ⁰ С	1) Li ₂ TiO ₃ Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ на РФА хорошо видны фазы Li ₂ TiO ₃ , но об этом в статье не указывается Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ – Li ₂ TiO ₃	0 ,3-0,5 мкм	Композит Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ / Li ₂ TiO ₃ демонстрирует малый размер частиц, узкое распределение по размерам 0,3-0,5 мкм и меньшую агломерацию по сравнению с чистым образцом Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ , который показывает широкий диапазон размеров частиц	1)12 при 0,2 С, 2)150 при 0,2 С, 3)135 при 0,2 С,	[44]
МСП	депарафинированный хлопок (целлюлоза); HNO ₃ , TBT, LiNO ₃ , АК-глицин;	1.перемешали; 2.сушка 6 ч – 80 3.автоматическое горение при 250 4.отжиг 5 ч – 500-900	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	30 нм	Частицы представляют собой чистую фазу и имеют хорошую кристалличность	125 при 10 С	[114]
МСП	[Ti (i-OPr) 4], HNO ₃ =[TiO(NO ₃) ₂] и LiNO ₃ , АК-глицин	1.фильтрация 2. отмывка 3.окислитель+восстановитель 4.муфельная печь T=800	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	80 нм	Имеет уникальную архитектуру, содержащую агломерацию более мелких частиц размером <150 нм со встроенными нано- и микропорами	170 мА ч / г при 0,5С хорошая кулоновская эффективность	[126]
МСП	Ti (OCH ₃) ₄ , HNO ₃ ,LiNO ₃ , АК - аланин	1.Перемешивание при T=150 ⁰ С до образования геля; 2.Самовоспламенение; 3. отжиг 10 ч-800	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ - TiO ₂	150 нм	Частицы сферической формы с однородной морфологией с очень небольшой агломерацией	-	[124]
ГТС	TBT*, LiOH, H ₂ O ₂ (30%)	130 ⁰ С – 18 ч 500 ⁰ С – 3 ч	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ – TiO ₂ (46,8%)	2-3 мкм	Образуются звездободобные частица, состоящие из ультратонких наноллистов	281,5/200 1-й цикл при 0,1 С 227/200 2-й цикл при 0,1 С	[96]
ГТС	TiPT*, LiOH.H ₂ O, PEG	180 ⁰ С – 16 ч 600 ⁰ С – 25 ч	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ – TiO ₂ (53%)	100-200 нм	Образец демонстрирует малый размер частиц	315 при 0,1 С после 1 цикла 260 при 0,1 С после 15 циклов и до 80	[60]
ГТС	TBT, EG, LiOH	160 ⁰ С – 2 ч +УФО (UVI) 130 ⁰ С – 7 дней 400 ⁰ С – 2 ч	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ – TiO ₂ (50%)	1-2 мкм	Полая сферическая структура, собранный из наночешуек	266,5/205 1-й цикл при 0,1 С 217/192 2-й цикл при 0,1 С 162 после 100 циклов	[11]
ГТС	TiOSO ₄ ·2H ₂ O, LiOH·H ₂ O, тиомочевина	180 ⁰ С – 24ч 600 ⁰ С – 2 ч	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ – TiO ₂	20-30 нм	Рыхлые агрегаты с наноллистовой морфологией	186 при 1С 116 после 300 циклов	[71]

ГТС	LTO, TiO ₂ -рутил, NaOH	УФО (UVI) 150°C – 48 ч 300°C – 5 ч	1)Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ (естьпики Li ₂ TiO ₃) 2)Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ – TiO ₂ (TNT) нанотрубки	нанотрубки 10 нм гранулы 200 нм	Смешанные структуры – короткие трубки распределяются между LTO диаметром 200 нм, путем преобразования многослойных наноллистов в трубчатую морфологию из-за асимметричных концентраций ионов между Н и Na на обеих поверхностях наноллиста	1)145 при 0,2С 2)160 при 0,2С	[98]
ЭГМ	ТТИР, октанол-1, НРС, эмульгатор, ацетонитрила, LiOH • H ₂ O	1.Контролируемое преемешивание в течении 2- часов; 2. Сушка 5 ч-500 3. Отжиг 10 ч при Т=600,700, 800	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	0,3–1,0 мкм	Частицы сферической формы	160 при 0,1 С хорошая кулоновская эффективность	[120]
МВМ	Li ₂ CO ₃ ,TiO ₂ -анатаз,	1.Перемешивание в агатовой ступке 2.микроволновое облучение 700 Вт-15 мин	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ (на представленной РФА видно пики Li ₂ TiO ₃)	40-50 нм	Кристаллиты представляют регулярные сферические наночастицы. Они имеют однородное распределение без серьезной агломерации	162 при 0,1 С (разрядная ёмкость первого цикла); 144 при 0,1 С (разрядная ёмкость второго цикла), далее эффективность сохраняется на уровне 94%	[127]
Электро-спиннинг	ТТИР, LiNO ₃ + DMF, PVDF	Установка с напряжением 15 кВ далее отжиг 3 ч-700 ⁰ С,	Li ₂ TiO ₃ Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ – Li ₂ TiO ₃ нановолокна			1)30,77 при 0,5 С, 0–2,5 В 2)174 при 0,5 С, 1-2,5В 3)155 при 0,5 С, 1-2,5В 4)169при 0,5 С, 1-2,5В	[13]

ЭГМ – эмульсионно-гелевый метод, МВМ – микроволновой метод, ТЕА - Триэтаноламин; МСР – метод сжигания растворов; АК – аминокислота, ТВТ – тетрабутилтитана, ЛК – лимонная кислота, EG – этиленгликоль, [TiO(NO₃)₂] – нитрат титанила, ТТИР – тетраизопропоксид, НРС– гидроксипропилцеллюлозы, РЕО – полиэтиленоксид, РЕГ – полиэтиленгликоль;

Заключение к главе 1

Материалы на основе LTO, Li_2TiO_3 и TiO_2 (рутил и анатаз) могут быть использованы в качестве анодных материалов для ЛИА. Во всех этих соединениях протекают обратимые процессы внедрения/извлечения ионов лития, сопровождающиеся восстановлением/окислением катионов Ti^{4+} и Ti^{3+} .

В случае LTO процесс внедрения ионов лития протекает в две стадии: первая стадия происходит в безопасной области напряжения (> 0.5 В отн. Li^+/Li), осуществляется по двухфазному механизму и характеризуется плоским плато на зарядно-разрядных кривых при 1.57 В (отн. Li^+/Li). Такой окислительно-восстановительный потенциал позволяет избежать взаимодействия материала с электролитом с образованием SEI, а в результате очень малого изменения объема достигается хорошая циклируемость электрода. Недостатками LTO (при циклировании в области потенциалов выше 1.0 В) являются относительно низкие значения удельной емкости и низкие значения рабочего тока. Значение емкости LTO можно существенно увеличить, если циклирование проводить в более широком диапазоне потенциалов 0.0 – 2.0 В. При потенциалах ниже 0.5 В протекает вторая стадия и суммарная емкость возрастает. Однако, при этом материал быстро деградирует вследствие образования слоя SEI и частичной необратимости электрохимического процесса.

Метатитанат лития Li_2TiO_3 способен к внедрению лития, обладает высокой емкостью, но процесс электрохимического внедрения лития протекает по однофазному механизму (без плато) при потенциалах менее 0.5 В, поэтому материал также подвержен реакции с электролитом и характеризуется плохой циклируемостью. Более того, вследствие очень низкой ионной и электронной проводимости материала, провести его электрохимическое циклирование удастся лишь на наноразмерных образцах. Аналогичная проблема возникает и при использовании в качестве электродных материалов полиморфных модификаций TiO_2 – рутила и анатаза. В этом случае также, вследствие низкой ионной и электронной проводимости получить приемлемые значения удельной емкости можно лишь на нанокристаллических материалах. Поэтому, можно считать, что в обычном состоянии (в образцах с размером зерен более 100 нм) Li_2TiO_3 , рутил и анатаз являются электрохимически неактивными, т.е. их емкость не превышает $20 \text{ мАч}\cdot\text{г}^{-1}$.

Переход от чистого LTO к бинарным системам LTO– Li_2TiO_3 и LTO– TiO_2 позволяет существенно улучшить электрохимические характеристики, в первую очередь повысить рабочие токи и улучшить циклируемость LTO, в том числе на первой стадии электрохимического внедрения лития. Во всех случаях, наилучшие результаты были получены для наноструктурированных материалов. Особый интерес вызывают недавно полученные

данные о том, что введение электрохимически неактивной фазы Li_2TiO_3 в ЛТО может повысить удельную емкость материала до значений, превышающих теоретические значения емкости ЛТО. Этот факт может быть объяснен лишь сильным влиянием межфазных границ на свойства Li_2TiO_3 в бинарной системе. Однако, эти данные опубликованы лишь в одной работе и получены только на композитных нановолокнах. Поэтому наличие указанного важного и интересного эффекта требует независимого экспериментального подтверждения.

Анализ опубликованных литературных данных позволяет сделать вывод, что выбранные в качестве объектов исследования двухфазные системы на основе ЛТО, включающие в качестве дополнительных фаз Li_2TiO_3 и TiO_2 влияют на электрофизические и электрохимические свойства ЛТО как материалов для анодов. Однако, в литературе отсутствуют данные о влиянии концентрации дополнительных фаз на электрофизические и электрохимические свойства электродных материалов. Также требуют дополнительной проработки такие вопросы как этапы формирования фаз в бинарных системах, влияние условий и метода на их синтез. В таблице 1.4 приведен анализ несоответствий встречающихся в литературе в зависимости от условий и метода синтеза. Для более серьезной интерпретации электрохимических данных необходимо провести детальные физико-химические исследования этих систем, включающие изучение структуры, морфологии и их электрофизических свойств.

Таблица 1.4 – Перечень несоответствий встречающихся в литературных данных

Источник	Метод синтеза	Неучтенные фазы по РФА	Заложенный избыток Li_2CO_3
[102] [125], [105]	ГТС	На рентгенограмме видно, что присутствует фаза Li_2TiO_3 о присутствии которой не указывается в статье	
[110], [128]	ЗГС	На рентгенограмме видно, что присутствует фаза Li_2TiO_3 о наличии которой в статье не указано	
[127]	ТФС+МВС	На рентгенограмме видно, что присутствует фаза Li_2TiO_3 о наличии которой в статье не указано	8 масс. %
[119]	ТФС	На рентгенограмме видно, что присутствует фаза Li_2TiO_3 о наличии которой в статье не указано	3 масс. %
[53]	ТФС	Присутствует фаза Li_2TiO_3 о которой в статье не упоминается	8 масс. %
[113]	ТФС	Присутствует фаза Li_2TiO_3 о которой в статье не упоминается	5 масс. %

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Характеристики исходных реактивов и методики синтеза образцов

Характеристики исходных реактивов приведены в таблице 2.1. Все навески исходных веществ были взяты на аналитических весах с точностью ± 0.0001 г.

Таблица 2.1 – Характеристики исходных веществ. В данной работе использовали следующие реактивы:

Название вещества	Формула	Квалификация
Карбонат лития	Li_2CO_3	х.ч.
Оксид титана	рутил	х.ч.
Гидроксид лития	$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	х.ч.
Тетрахлорид титана	TiCl_4	х.ч.
Гидроксид натрия	NaOH	х.ч.

Синтез ксерогеля TiO_2 ¹

Для синтеза золя гидратированного оксида титана TiO_2 (анатаз) использовали водный раствор TiCl_4 с концентрацией 0.25-2.5 моль/л. Водный раствор TiCl_4 готовили разбавлением безводного препарата дистиллированной водой при температуре от -4 до $+10$ °С. Золь получали электрохимическим способом в бездиафрагменном электролизере. В качестве электродов использовали сетчатые платиновые электроды. Порошки получали прокаливанием высушенных до постоянной массы при комнатной температуре (20 ± 3 °С) продуктов электрохимического синтеза (ксерогелей) при атмосферном давлении на воздухе в интервале температур от 100 до 500 °С [129].

Образцы LTO и бинарных систем LTO– Li_2TiO_3 , LTO– TiO_2 были синтезированы с помощью твердофазного и гидротермального методов.

¹Получение ксерогеля проведено к.х.н. Т.М. Зима (ИХТТ СО РАН))

2.1.1 Твердофазный синтез LTO и бинарных систем LTO–Li₂TiO₃, LTO–TiO₂

В качестве исходных реагентов для получения образцов LTO и бинарных систем LTO–Li₂TiO₃, LTO–TiO₂ твердофазным методом были использованы, прокаленный при 500°C ксерогель анатаз, рутил (х.ч.) и карбонат лития Li₂CO₃ (х.ч.).

Образование LTO и двухфазных систем LTO–Li₂TiO₃, LTO–TiO₂ проводили на воздухе согласно уравнению



при использовании разных соотношений Li:Ti в исходных смесях. Для получения LTO исходные компоненты смешивали в стехиометрическом соотношении Li:Ti = 4:5. Для приготовления бинарной системы LTO–Li₂TiO₃ карбонат лития и рутил брали в мольном соотношении Li:Ti = 4.2:5, 4.4:5, 4.6:5, 4.8:5 и 5.2:5, полученные двухфазные системы в дальнейшем обозначали как LTC-05, LTC-1, LTC-15, LTC-2 и LTC-3, содержащих 5, 10, 15, 20 и 30 масс.% фазы Li₂TiO₃, соответственно. Для приготовления бинарной системы LTO–TiO₂ карбонат лития и рутил брали в мольном соотношении Li:Ti = 3.6:5, 3.2:5 и 2.8:5, полученные двухфазные системы в дальнейшем обозначали как LTT-1, LTT-2 и LTT-3 содержащих 10, 20 и 30 масс.% фазы TiO₂, соответственно. Исходные смеси реагентов подвергались механической активации (МА) в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице АГО-2 с водяным охлаждением, с барабанами и шарами из стали (диаметром 8 мм). Время МА составляло от 2, 5, 10 мин, со скоростью вращения 400 об/мин. Масса загрузки в барабан не превышала 10 г. Перед МА исходных смесей реагентов барабан предварительно футеровали, для предотвращения загрязнения обрабатываемых образцов материалом барабана и шаров. Для этого 10 г смеси реагентов обрабатывали в барабане в течение 2 мин для покрытия поверхностей барабана и шаров этой смесью. Далее обработанную смесь удаляли из барабана и в экспериментах не использовали. Футеровка позволяет избежать возможного загрязнения продуктов во время МА изнашивающимся материалом от барабана и шаров. Дальнейший химический анализ обработанных образцов показал присутствие натира не более 0.1 %, что не может оказывать влияние на данные эксперимента. При механическом воздействии на смесь исходных веществ, или механической активации (МА), происходит одновременно измельчение и перемешивание твердых материалов. При этом существенно возрастает площадь контакта фаз, что приводит к ускорению твердофазного взаимодействия при дальнейшем нагревании [148, 149]. Дополнительное влияние могут оказывать сдвиговые деформации и разогрев смеси в процессе МА, приводящие к смещению равновесия между исходным веществом и продуктом

реакции вплоть до протекания механохимической реакции. Мехактивированные смеси отжигали при температурах 700, 800 и 900 °С в течение 5 ч. На рис. 2.1 представлены дифрактограммы смесей, отожженных при разных температурах.

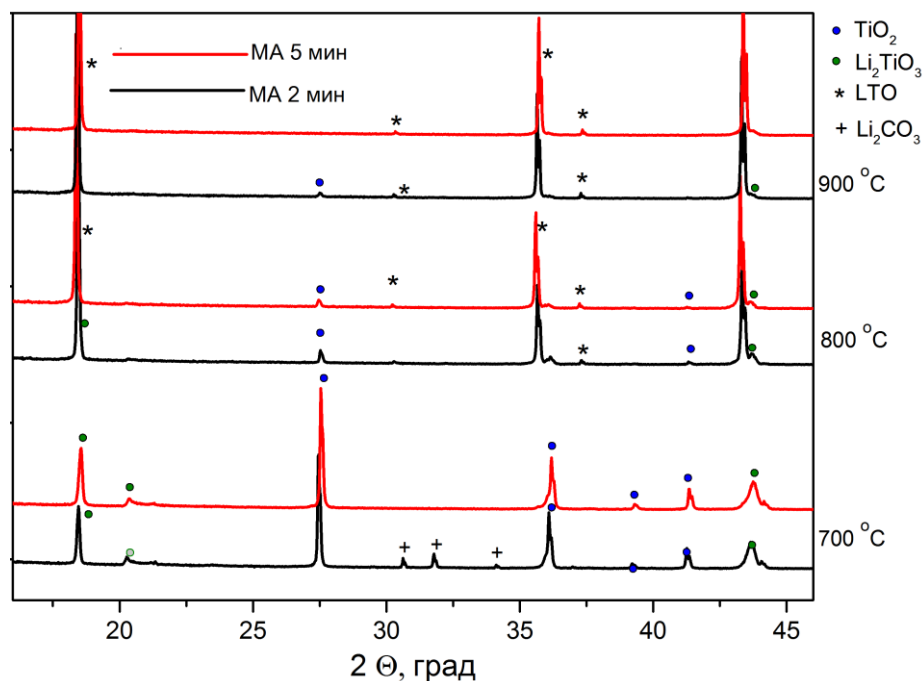


Рисунок 2.1 - Дифрактограммы образцов мехактивированных в течение 2 и 5 мин, обработанных при температурах 700, 800 и 900 °С

Как видно из данных РФА, время МА существенно влияет на температуру и длительность синтеза. Механическая активация в течение 5 и 10 мин позволяет получить монофазный LTO без дополнительных примесных фаз при 900 °С в то время как образцы мехактивированные в течение 2 мин содержат примесные фазы рутила и Li₂TiO₃ при той же температуре отжига.

Таблетирование предварительно мехактивированных исходных смесей проводили на ручном гидравлическом прессе в стальной пресс-форме. Брикетты (2мм × 10мм) спекали при условиях, указанных в таблице 2.2.

Средний размер кристаллитов после твердофазного синтеза определяли с помощью анализатора гранулометрического состава. Размер зёрен порошков после предварительной МА в течение 2, 5 и 10 мин приведен на рисунке 2.2.

Таблица 2.2 - Условия изготовления брикетов LTO и двухфазных систем и их относительная плотность

Образец	Режим спекания		Время (мин)	МА	Относительная плотность керамики (%)
	T °C	τ, ч			
LTO	900	5	2	50	
			5	62	
			10	57	
LTO-Li ₂ TiO ₃	900	5	2	60	
			5	77	
			10	76	
LTO-TiO ₂	900	5	2	52	
			5	64	
			10	60	
LTO	950	5	2	64	
			5	85	
			10	77	
LTO-Li ₂ TiO ₃	950	5	2	75	
			5	90	
			10	87	
LTO-TiO ₂	950	5	2	74	
			5	81	
			10	79	

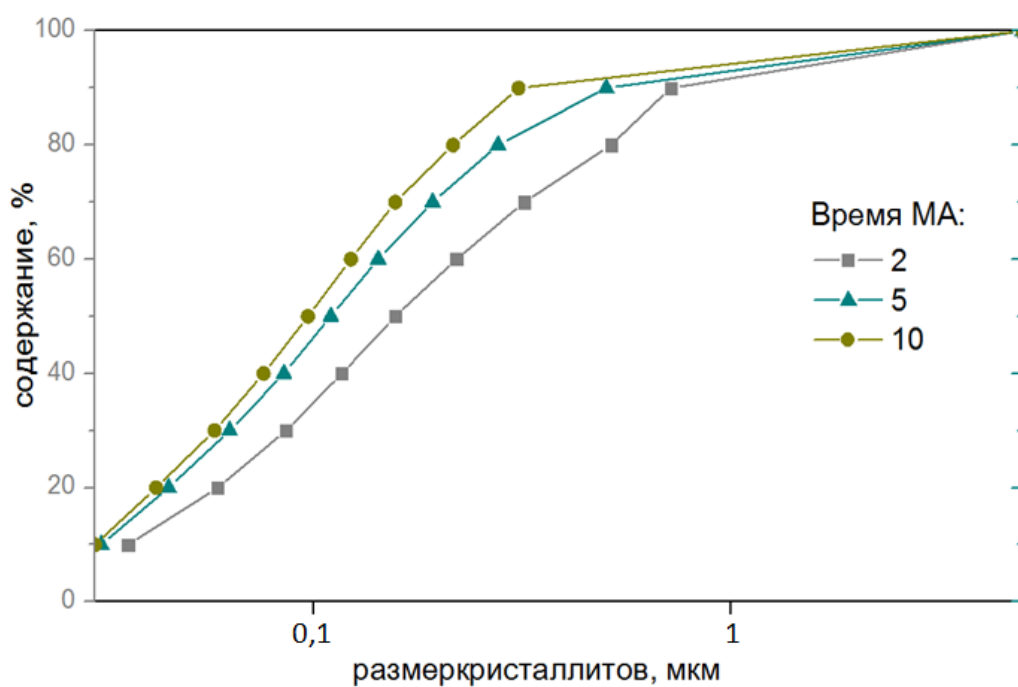


Рисунок 2.2 – Средний размер кристаллитов LTO после спекания

2.1.2 Гидротермальный синтез LTO

Продукты реакции гидротермального синтеза, а также их размер и форма зависят от термодинамических параметров, определяющих состояние системы: давления, температуры, концентрации растворителя [130, 131]. В настоящей работе концентрация водного раствора LiOH была выбрана в качестве изменяющегося параметра влияющего как на кинетику процесса, так и на состав образующихся продуктов. Давление, температура и продолжительность синтеза оставались неизменными параметрами состояния системы.

Для синтеза LTO гидротермальным методом использовали 0.5 г порошка ксерогельанатаза, полученного из золя гидротированного диоксида титана, и 20 мл водных растворов LiOH с концентрацией 0.3М, 0.5М, 1М, 2М, 3М, 4М, исследуемые образцы назвали НМ-03, НМ-05, НМ-1, НМ-2, НМ-3, НМ-4, соответственно. Полученную смесь перемешивали магнитной мешалкой в течение 10 минут. Суспензию переносили в автоклав из нержавеющей стали с тефлоновым покрытием. Автоклав в печи нагревали при 180 °С в течение 24 ч. В течение периода реакции автоклав выдерживали при давлении паров автогенного насыщения раствора без перемешивания. Затем продукт отфильтровали с использованием центрифуги, промыли дистиллированной водой, каждый раз используя одинаковое количество воды. Полученный порошок сушили на воздухе при температуре 80 °С в течении 12 ч. Далее порошок прокаливали в муфельной печи в течение 5 ч при температурах 550, 650, 750 и 900°С.

Дополнительно композиты LTO получали путем замещения ионов натрия на ионы лития в предварительно синтезированной одномерной наноструктуре $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Для синтеза $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ использовали 0.5 г порошка анатаза и 25 мл 10М водного раствора NaOH. Суспензию переносили в автоклав и выдерживали в нем при температуре 180 °С в течение 24 ч. Затем продукт отфильтровали, промыли дистиллированной водой, каждый раз используя одинаковое количество воды. Полученный порошок сушили на воздухе при 80 °С в течение 12 ч, после чего использовали для обработки в водных растворах LiOH при атмосферном давлении и в условиях гидротермальной обработки компонентов при мольном соотношении $\text{Li}:\text{Ti}= 4:5$, образец был назван НМ-LTC. Гидротермальную обработку $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ в водном растворе LiOH проводили в автоклавах при 180 °С в течение 24 ч. После завершения гидротермальной реакции смесь охлаждали до комнатной температуры, осадок многократно промывали дистиллированной водой и сушили. Положение рефлексов на дифрактограмме этого образца (рис. 2.3) соответствует чистой фазе метастабильного кубического титаната лития $\alpha\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ (ICDD, № 3-1024).

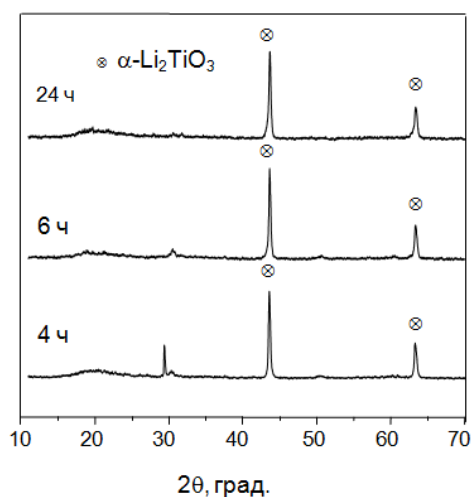


Рисунок 2.3 – Дифрактограммы продуктов замещения $\text{Na} \rightarrow \text{Li}$ после гидротермальной обработки $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ в водном растворе LiOH после различного времени термостатирования

Далее образцы прокаливали в муфельной печи в течение 4 ч при температурах 350, 500 и 700 °С. На рисунке 2.4 показаны СЭМ изображения одномерной наноструктуры $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ и образцов полученного после обработки в водном растворе LiOH , и соответствующего фазе метастабильного кубического титаната лития $\alpha\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ [155].

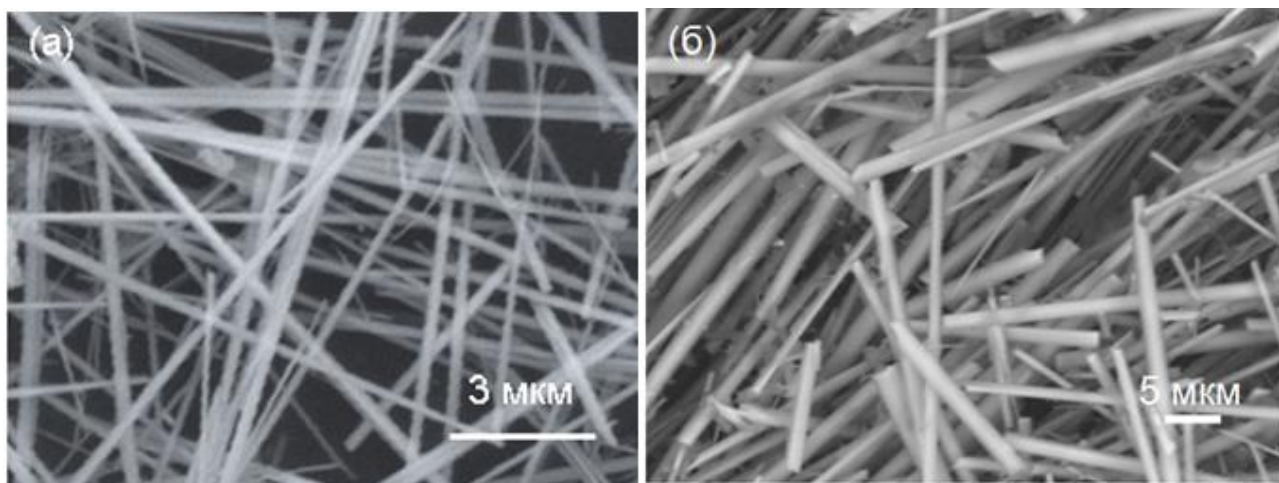


Рисунок 2.4 – СЭМ изображения одномерной наноструктуры $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (а) и $\alpha\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ (б)

2.2 Методы исследования

2.2.1 Порошковая дифрактометрия и полнопрофильный анализ по методу Ритвельда

Определение фазового состава и исследование структуры полученных образцов осуществляли с помощью метода рентгенофазового анализа. В основе метода лежит явление дифракции рентгеновских лучей на трехмерной кристаллической решетке соединений, которое подчиняется условию Вульфа-Брэгга (уравнение 2.2):

$$2d \cdot \sin\theta = n\lambda, \quad (2.2)$$

где n – порядок отражения (целое число, указывающее, сколько длин волн укладывается в разности хода лучей, отраженных соседними плоскостями); λ – длина волны падающего луча; d_{hkl} – межплоскостное расстояние; θ_{hkl} – угол скольжения падения (между падающим пучком рентгеновских лучей и отражающей плоскостью) [132].

Каждое кристаллическое соединение обладает свойственной только этому соединению дифрактограммой. Где набор интенсивности отражений I_{hkl} определяется расположением атомов в элементарной ячейке, а положение рефлексов определяется параметрами элементарной ячейки. Дифрактограмма полифазных структур представляет собой наложение дифрактограмм индивидуальных соединений, при этом положение рефлексов отдельных фаз не меняется. Таким образом, рентгенофазовый анализ позволяет идентифицировать кристаллические фазы на основе присущих им значений межплоскостных расстояний и соответствующих линий рентгеновского спектра, а также определять их содержание в образце по относительной интенсивности максимумов [133].

Порошковая дифрактометрия позволяет исследовать кристаллическую структуру с учетом физических особенностей поликристаллов: размера кристаллитов, наличии дефектов, преимущественной ориентации кристаллов.

Для уточнения структуры по порошковым данным использовали метод Ритвельда. В основе этого метода – уточнение, расчет дифракционного спектра по заданной модели структуры и заданной форме профилей дифракционных линий. Параметры модели уточняются путем постоянного сближения рассчитанного профиля (теоретической дифрактограммы) с экспериментальным во всех i -тых точках 2θ пространства, которое осуществляется варьированием структурных параметров модели методом наименьших квадратов [134].

В настоящей работе порошковые дифрактограммы всех образцов были получены на дифрактометре Bruker D8 Advance (Германия) с характеристичным излучением анода Cu-K α

($\lambda(K_{\alpha 1}) = 0.154$ нм) и использованием позиционно-чувствительного линейного детектора (PSD) со скоростью $2\theta/\text{мин}$. Во время съемки использовалась геометрия Брегга-Брентано, когда образец находится в центре гониометра, радиус фокусирующей окружности – переменный. Для получения дифрактограмм использовалось пошаговое сканирование обеспечивающее лучшее качество формы рефлекса, и шириной шага 0.02° с диапазоном углов $2\theta = 10 - 90^\circ$. Качественный фазовый анализ проводили с использованием программы Crystallographica Search Match и базы данных PDF-2 + ICDD (2011 г). Количественный анализ фаз и уточнение параметров структуры проводили методом Ритвельда в программе Topas 4.2 (Германия).

2.2.2 Гранулометрический анализ

Для определения дисперсности (размеров) частиц образцов полученных в результате разных режимов предварительной механической обработки использовался лазерный анализатор размеров частиц Microsizer 201A (ООО "ВА Инсталт", Россия). В основе гранулометрического анализа лежит принцип определения распределения частиц по размеру с помощью анализа рассеяния света на суспензии исследуемого образца в дистиллированной воде.

Метод измерения дисперсности порошков заключается в поочередном испускании лучей красного и синего оптических лазеров через суспензию частиц образца, которая попадает в определенную область системы циркуляции (оптическую ячейку). С помощью матрицы светочувствительных элементов фиксируется рассеяние света и по полученной картине рассчитывается распределение частиц по размеру.

2.2.3 Динамическая дифрактометрия в пучках синхротронного излучения (СИ)

Метод динамической дифрактометрии в пучках синхротронного излучения (СИ) использовали для установления фазового состава промежуточных продуктов и последовательности стадий, через которые происходит образование исследуемых образцов в зависимости от используемых прекурсоров и их соотношения. Экспериментальные данные, получаемые на традиционных рентгеновских установках в виде зависимости интенсивности рассеяния от угла, позволяют установить структуру или фазовый состав образцов, находящихся в некотором стабильном во времени состоянии. В этом случае нет принципиальных ограничений на время сбора данных. Изучение динамики химических процессов требует добавления новой координаты – времени. В этом случае достоверность структурных данных будет определяться количеством зарегистрированных за определенное время рентгеновских фотонов, рассеянных на образце [135].

Рентгеновские исследования с временным разрешением *in situ* проводились на станции 5б накопительного кольца ВЭПП-3 [136]. Синхротронное излучение обеспечивает поток фотонов в широком спектральном диапазоне – от видимого излучения до жесткого рентгеновского. Чтобы выделить из него фотоны с нужной энергией, на станции установлен монохроматор с дифракционными решетками и многослойными зеркалами. Дифрактограммы регистрировались однокоординатным детектором ОД-3 [137]. Длина волны монохроматического излучения составляла 0.151 нм при диапазоне углов сканирования $2\theta = 33\text{--}57^\circ$. Механически обработанные образцы помещали в специальную печь, которая нагревалась с постоянной скоростью 10 град / мин. Время регистрации детектором ОД-3 составляло 1 минуту при каждой температуре. Высокотемпературный синтез проводился в одинаковых условиях для каждого исследуемого образца.

2.2.4 Сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) образцов позволяет получить информацию о морфологии образцов, и размере частиц. Увеличенные изображения образцов получали путем сканирования по поверхности, сфокусированным электронным пучком, генерируемым в сканирующем электронном микроскопе Hitachi TM-1000 с ускоряющим напряжением 15 кВ и предельным разрешением 0.14 нм.

Методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) исследовали структуры и микроструктуры образцов, строение границ зерен, углы разориентировки между отдельными фазами, плоскости залегания дефектов. Исследование осуществлялось на двухкорректорном просвечивающем электронном микроскопе Titan Themis Z (Thermo Fisher Scientific, USA). Для проведения исследований на электронном микроскопе частицы образцов наносились на углеродные подложки, закрепленные на медных или молибденовых сетках, с использованием ультразвукового диспергатора УЗД-1УЧ2, что позволяло добиться равномерного распределения частиц по поверхности подложки.

2.2.5 Спектроскопия электрохимического импеданса

Метод спектроскопии электрохимического импеданса (СЭИ) с помощью переменного тока является эффективным инструментом исследования электрофизических свойств (электропроводности и сопротивления) материалов, с учетом их реальной микроструктуры. Этот метод обеспечивает анализ внутризеренных, межзеренных и релаксационных процессов в материале [138].

Суть метода заключается в измерении зависимости от частоты переменного тока действительной Z' и мнимой Z'' компонент комплексного импеданса (сопротивления) Z :

$$Z = Z' - j Z'', \text{ где } j - \text{ мнимая единица.}$$

Для полного понимания процессов, протекающих под влиянием переменного электрического поля, обычно анализируют параметрически заданную через частоту переменного тока (f) зависимость $-Z''$ (Z'). График, представленный в координатах Найквиста $-Z''$ (Z') называется годографом импеданса или спектром импеданса [139].

Кривые импеданса показывают полукруг в высокочастотной области и линию около 45° в низкочастотной области (рис. 2.5). Пересечение полукруга с действительной осью соответствующее омическому сопротивлению (R_s), отражает проводимость сепаратора, электролита и электродов. Радиус полукруга определяется сопротивлением переноса заряда (R_{ct}), а наклонная линия в области низких частот связана с импедансом Варбурга (W_0), который коррелирует с диффузией иона лития в активных материалах.

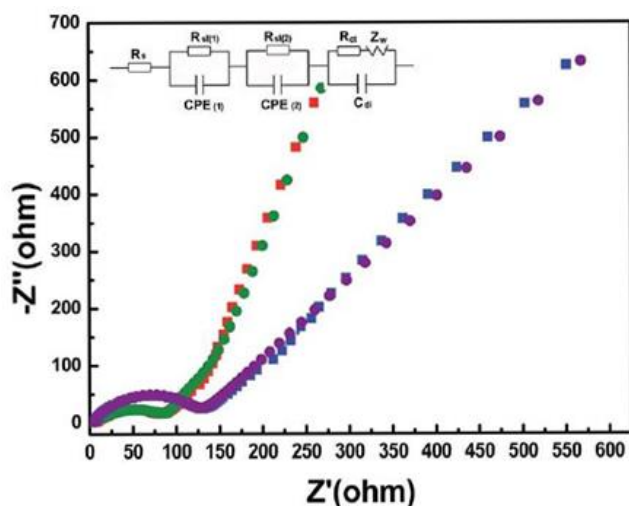


Рисунок 2.5– Спектр импеданса в координатах Найквиста [105]

Метод СЭИ позволяет разделить сопротивления, связанные с зернами, границами зерен и электродными эффектами, поскольку каждое из них имеет разное время релаксации, что приводит к появлению отдельного полукруга в спектрах импеданса [140, 141].

При анализе экспериментальных результатов принято использовать приближение эквивалентных схем, т. е. выражение кинетических параметров электрохимических реакций и физических процессов на электроде через элементы электрических схем — активные сопротивления (R), емкости (C) и индуктивности (L). В рамках такого подхода физические

процессы в образце могут быть качественно и количественно описаны соответствующими элементами эквивалентной схемы.

Сделать выбор в пользу определенной эквивалентной схемы возможно при наличии определенных физических предпосылок, например, исходя из информации о микроструктуре материала. В поликристаллических образцах, в общем сопротивление вносят вклады объема зерен и межзеренных границ. При анализе годографа импедансы объема зерен Z_b и межзеренных границ Z_{gb} могут быть описаны в рамках приближения эквивалентных схем RC -цепями. Следует отметить, что в RC -цепи отвечающей за межзеренные процессы, используют наряду с емкостью (C) элемент постоянного сдвига фаз (constant phase element, CPE), который применяется в случаях моделирования неоднородности, например, на границе зерен [139].

Измерения проводимости проводились с использованием высокоточного измерителя LCR HP-4284A в интервале частот 20 Гц – 1 МГц. Поликристаллические образцы прессовались в таблетки диаметром 10 мм и толщиной 2 мм (давление прессования 300-500 МПа). Спрессованные таблетки отжигали при температуре 950 °С в течение 5 ч на воздухе. В качестве электродов использовалась серебряная паста. Измерения при температуре от 25 – 300 °С проводили в вакууме 10 Па.

2.2.6 Хронопотенциометрическое циклирование

Метод хронопотенциометрического циклирования заключается в пропускании постоянного электрического тока через электрохимическую ячейку и регистрации зависимости напряжения от времени пропускания тока $U(t)$.

Измерения проводили в двухэлектродных ячейках стандартного типа coin-cell (CR2032) с литиевым противоэлектродом. Анодные материалы обычно исследуются в качестве катода в стандартной двухэлектродной ячейке, в которой металлический Li используется в качестве анода и электрода сравнения. В полностью заполненном элементе процесс зарядки включает литирование анода и делитирование катода.

Для электрохимических измерений 80 масс.% активного материала (LTO и бинарные системы), 6 масс.% технического углерода, 4 масс.% нанотрубок и 10 масс.% связующего PVDF смешивали и диспергировали в *n*-метилпирролидоне (NMP) для образования суспензий. Медные фольги толщиной 15 мкм покрывали полученными суспензиями и сушили в вакуумной печи при 120 °С в течение 12 ч. Общая загрузка пленочных покрытий составляла примерно 2 мг/см². Покрытые фольги перфорировали в диски диаметром 8 мм для получения рабочего электрода и сушили при 120 °С в 12 ч под вакуумом перед тем, как поместить в перчаточный бокс для сборки ячеек. Рабочий раствор состоял из смеси растворителей этиленкарбоната (EC)

и диметилкарбоната (DMC) (1: 1 по массе), содержащей 1M соли LiPF_6 в качестве электролита. Электроды были собраны внутри сухой камеры перчаточного бокса в ячейку типа CR2032 с металлическим литий-противоэлектродом. Кривые зарядки/разрядки регистрировались на анализаторе АСК2.5.10.1 в гальваностатическом режиме при различных скоростях тока в диапазоне напряжений от 1.0 до 2.5 В (отн. Li^+/Li).

2.2.7 Вольтамперные характеристики

Циклическая вольтамперометрия (ЦВА) является одним из самых распространенных и развитых методов электрохимических исследований. Метод ЦВА позволяет получать информацию об электрохимической кинетике и процессах, сопряженных с электродными процессами. В этих методах регистрируют зависимость тока от потенциала индикаторного электрода. Приложенное к электродам напряжение сначала линейно нарастет, а после достижения максимального значения – линейно убывает до исходного значения. И в процессе изменений измеряют зависимость тока от напряжения. Измерение ЦВА проводили с помощью электрохимической рабочей станции (ИПУ-01) при разных скоростях сканирования.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

3.1 Синтез LTO твердофазным методом

Для определения влияния природы исходных реагентов на конечные свойства электродных материалов, а также на процесс синтеза, в качестве прекурсоров для получения LTO использовали полиморфные модификации оксида титана – рутил и анатаз. В качестве диоксида титана со структурой рутила использовали коммерческий порошок, в качестве диоксида титана со структурой анатаза использовали коммерческий порошок и наноструктурированный ксерогель, полученный ранее из гидрозоля электрохимическим золь-гель методом [129]. В таблице 3.1 приведены структурные данные для полиморфных модификаций диоксида титана, значения размера областей когерентного рассеяния (ОКР) частиц образцов, уточненные на основании расчетов по методу Ритвельда.

Таблица 3.1 - Структурные особенности полиморфных модификаций TiO₂

TiO ₂	пр.гр.	<i>a</i>	<i>c</i>	ОКР (нм)
коммерческий рутил	<i>P42/mnm</i> (no. 136)	4,5933(1)	2,9592(1)	295 ± 12
коммерческий анатаз	<i>I41/amd</i> (no. 141)	3,7852(2)	9,5139(1)	205 ± 16
ксерогель анатаз	<i>I41/amd</i> (no. 141)	3,7851(1)	9,5137(1)	22 ± 8

Твердофазный синтез LTO проводили на воздухе в соответствии с уравнениями



На рисунке 3.1 представлена дифрактограмма реакционной смеси, рутила в качестве источника титана и карбоната лития, полученной сразу после механической обработки. Хорошо видно, что кроме рефлексов рутила и карбоната лития рефлексов других фаз на дифрактограмме не обнаруживается.

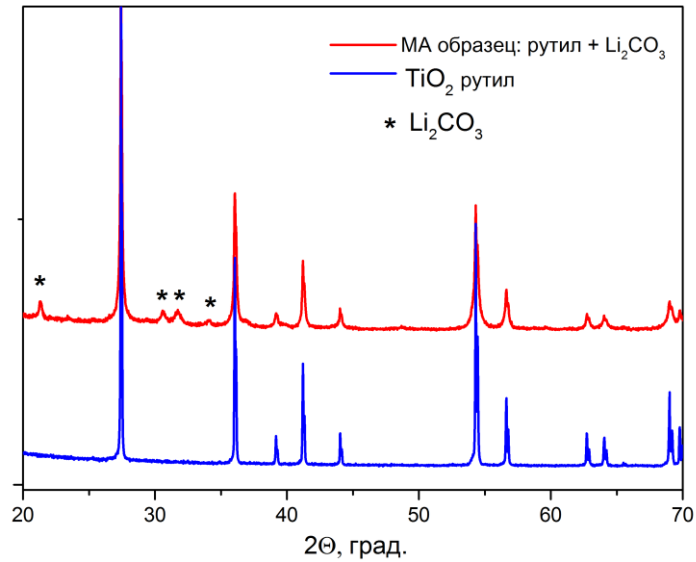


Рисунок 3.1- Дифрактограммы: рутил (а); смесь рутила и карбоната лития после 5-ти мин МА (б)

На рисунок 3.4 представлена дифрактограмма механически активированной реакционной смеси, анатаза (ксерогель) в качестве источника титана и карбоната лития. Кроме рефлексов анатаза и карбоната лития на дифрактограмме можно обнаружить рефлексы характерные для фазы рутила. Анатаз является метастабильной фазой диоксида титана и хотя известно, что анатаз переходит в рутил в диапазоне температур от 400 до 750 °С в зависимости от параметров образца, однако уже на стадии механической обработки в шаровой мельнице АГО-2 анатаз реконструктивно преобразуется в рутил. Подобного эффекта при использовании коммерческого анатаза не наблюдалось.

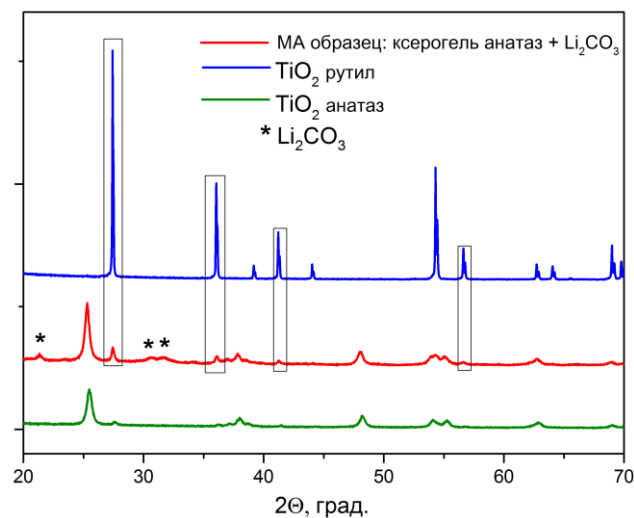


Рисунок 3.2–Дифрактограммы: анатаз (а), смесь анатаза и карбоната лития после МА в течение 5 мин (б), и рутил (в).

Дальнейшее спекание образцов при температуре 950 °С независимо от используемого прекурсора (рутил, анатаз) приводит к получению титаната лития $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ со структурой шпинели, кристаллизующийся в кубической сингонии (пр.гр. $Fd\bar{3}m$, ICDD файл № 49-0207). На рисунке 3.5 представлена дифрактограмма LTO, полученного в результате твердофазного синтеза.

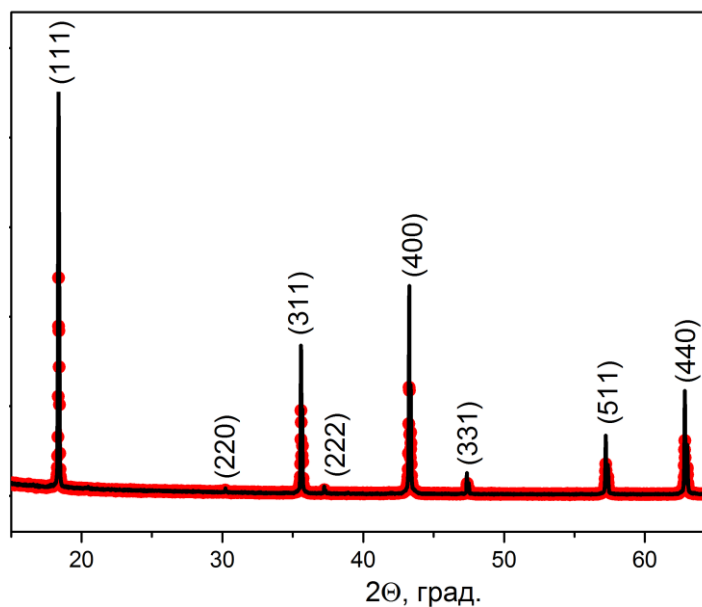


Рисунок 3.3 - Дифрактограмма LTO полученного в результате твердофазной реакции при температуре 950 °С

Во второй главе обсуждалось влияние МА на синтез LTO и необходимость прокаливания до 950 °С. Это приводит к лучшей усадке материала и получению образцов с относительной плотностью достаточной для электрофизических исследований. Использование наноразмерного анатаза позволяет получать LTO с меньшим размером зерен и хорошей кристалличностью уже при температуре 900 °С. Однако с повышением температуры эта разница становится менее выраженной. Кроме того для масштабирования процесса получения электродных материалов затраты на получение наноразмерного анатаза неоправданны. В таблице 3.2 приведены структурные параметры и ОКР для образцов LTO синтезированных с использованием рутила и анатаза (ксерогель) в качестве прекурсоров, эти образцы обозначили как LTO (R) и LTO (A), соответственно. Данные приведенные в таблице 3.2 получены на основании уточнений по методу Ритвельда.

Таблица 3.2 - ОКР в образцах LTO (A) и LTO (R), при разных температурах спекания.

Образец	Параметры	Литературные данные	Температура, (°C)	
			900	950
LTO (A)	a , Å	8.3588	8.359374(1)	8.359371(2)
	ОКР (нм)	-	192±14	349±16
LTO (R)	a , Å	8.3588	8.358935(2)	8.358915(2)
	ОКР (нм)	-	383±8	443±6

Коммерческие порошки анатаза, используемые в качестве прекурсора при синтезе LTO не повлияли на время и температуру синтеза монофазного LTO. Таким образом, на время и температуру синтеза, а также размеры зерен продукта существенное влияние оказывают параметры прекурсора, а не используемая полиморфная модификация диоксида титана. Наноструктурированные прекурсоры позволяют получить продукт при более низких температурах, с меньшим размером кристаллитов. Однако для масштабирования процесса синтеза LTO и бинарных систем наноструктурированный анатаз необходимо дополнительно синтезировать, это неоправданный процесс с точки зрения сокращения температуры синтеза и размера частиц продукта. Отсюда, для исследования свойств LTO и бинарных систем LTO–Li₂TiO₃ и LTO–TiO₂ в качестве прекурсора использовали коммерческий рутил.

3.2 Синтез LTO гидротермальным методом

Идея использования гидротермального метода для синтеза LTO обусловлена необходимостью уменьшения размера частиц электродного материала. Наноструктурирование электродных материалов позволяет сократить длину переноса электронов/ионов лития и увеличить скорость процесса интеркаляции.

Для изучения влияния концентрации водного раствора LiOH на конечный состав продуктов реакции гидротермального синтеза и определения оптимального соотношения Li:Ti при заданных условиях для получения литий титановой шпинели использовали водные растворы LiOH с разной концентрацией. Изменение концентрации LiOH приводит к изменению соотношения Li:Ti в реакционной смеси и влияет на соотношение фаз в промежуточных и конечных продуктах реакции.

Согласно данным РФА (рис. 3.4, табл. 3.3), на дифрактограммах образцов, полученных гидротермальной обработкой смесей при высоких концентрациях раствора LiOH, можно

увидеть рефлексы, относящиеся к фазам анатаза (ICDD № 21-1272) и кубического α - Li_2TiO_3 (ICDD, № 3-1024). При низких концентрациях раствора LiOH кроме дополнительных рефлексов анатаза, появляются рефлексы рутила (ICDD № 21-1276). При этом интенсивность рефлексов анатаза, наиболее выражена при низкой концентрации водного раствора LiOH , а интенсивность рефлексов фазы α - Li_2TiO_3 наиболее выражена, при более высоких концентрациях, что согласуется с содержанием Li в системе.

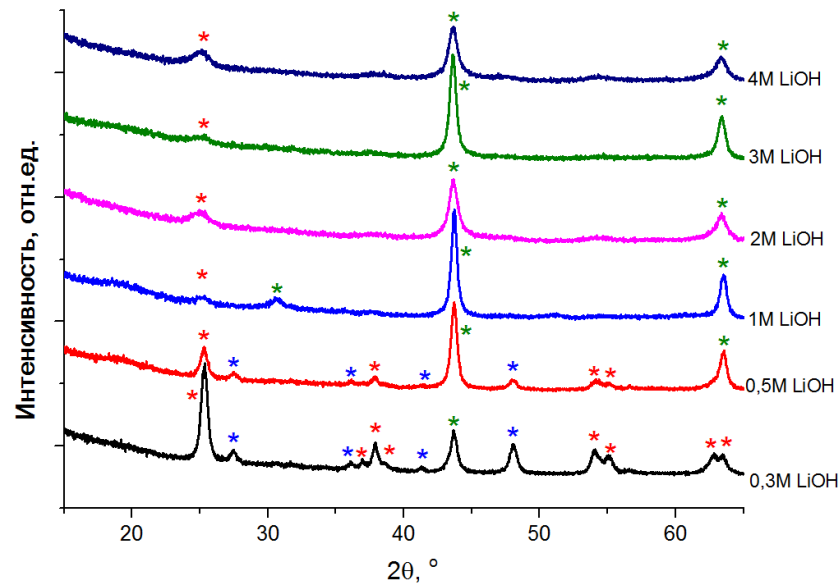


Рисунок 3.4 - Дифрактограммы образцов полученных гидротермальной обработкой при температуре 180°C в течение 24 ч. На графике указаны концентрации водного раствора LiOH , используемые для синтеза. Красная, синяя и зеленая звездочки обозначают анатаз, рутил и Li_2TiO_3 соответственно

Таблица 3.3 - Фазовый состав образцов после гидротермальной обработки в зависимости от концентрации водного раствора LiOH .

Образец	Концентрация водного раствора LiOH	Фазовый состав
НМ-03	0,3 М	анатаз + рутил + Li_2TiO_3
НМ-05	0,5 М	анатаз + рутил + Li_2TiO_3
НМ-1	1 М	анатаз + Li_2TiO_3
НМ-2	2 М	анатаз + Li_2TiO_3
НМ-3	3 М	анатаз + Li_2TiO_3
НМ-4	4 М	анатаз + Li_2TiO_3

Образцы, полученные после 24 ч термостатирования, прокаливали при температурах от 500 до 800 °С. На рисунке 3.5 показаны дифрактограммы образца НМ-03. Для получения данного образца концентрацию водного раствора LiOH и массу диоксида титана рассчитывали в соответствии с мольным отношением Li:Ti = 4:5, что приводит к получению многофазного LTO при твердофазном синтезе. После спекания гидротермально обработанных порошков при температуре 500 °С в течение 5 ч на дифрактограмме образца кроме рефлексов рутила и анатаза, появляются рефлексы, относящиеся к моноклинной фазе β -Li₂TiO₃ (ICDD № 33-831). При повышении температуры прокаливания порошков до 600 °С интенсивность рефлексов фазы анатаза на дифрактограммах уменьшаются, так как метастабильный анатаз переходит в рутил, а интенсивность рефлексов рутила увеличивается. Кроме фаз моноклинного β -Li₂TiO₃, анатаза и рутила, появляются рефлексы фазы Li₄Ti₅O₁₂ с пр.гр. *Fd-3m* (ICDD № 49-0207). При повышении температуры прокаливания до 700 °С, продукт гидротермального синтеза с содержанием Li:Ti необходимого для синтеза LTO, представляет собой трехфазную систему, включающую фазы рутила, β -Li₂TiO₃ и Li₄Ti₅O₁₂. Дальнейшее повышение температуры до 800 °С не приводит к фазовым изменениям, однако более высокие температуры вызывают интенсивный рост частиц, за счет их агрегирования при повышении температуры. Процентное соотношение фаз рутила, β -Li₂TiO₃ и Li₄Ti₅O₁₂ составляет 30,2, 33,8, и 36,0 масс.%, соответственно, что уточнено на основании расчетов по методу Ритвельда [156].

Так как соотношение Li:Ti = 4:5, соответствующее получению монофазного продукта LTO, не привело к нужным результатам, то дальнейшее исследование было направлено на анализ того, какие конечные системы образуются в результате прокаливания в зависимости от концентрации водного раствора LiOH.

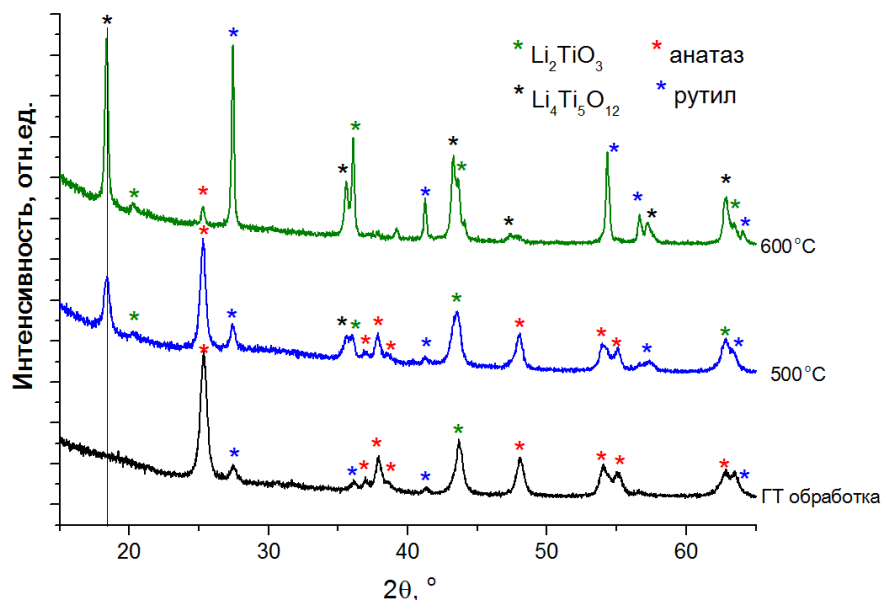


Рисунок 3.5 - Дифрактограммы образца НМ-03, после термообработки при разных температурах

Для синтеза образца НМ-3 использовали высокие концентрации водного раствора LiOH. На рисунке 3.6 представлены дифрактограммы образца НМ-3 полученные при температуре прокаливания от 500 до 700 °С. При температуре прокаливания 500 °С порошков полученных после 24 ч термостатирования образец соответствует двухфазной системе, на дифрактограмме наблюдаются рефлексы фазы β -Li₂TiO₃, и рефлексы фазы анатаза. Прокаливание при температуре 600 °С приводит к формированию фазы кубического Li₄Ti₅O₁₂, на дифрактограмме кроме рефлексов β -Li₂TiO₃ и анатаза, наблюдаются рефлексы фазы Li₄Ti₅O₁₂. При температуре 700 °С образец НМ-3 представляет собой двухфазный продукт LTO–Li₂TiO₃, с явным преобладанием фазы Li₂TiO₃. Однако, низкая кристалличность и сходство дифрактограмм фаз композита, затрудняют определение содержания фаз в образце.

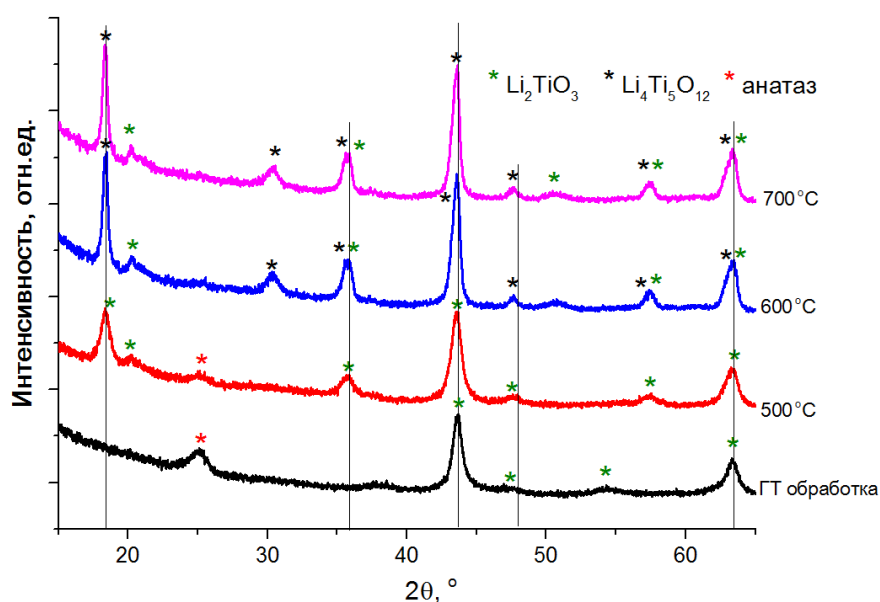


Рисунок 3.6 - Дифрактограммы образца НМ-3, после термообработки при разных температурах

На рисунке 3.7 приведены фотографии СЭМ порошков образца НМ-03. На снимке продукта гидротермальной реакции прокаленного при 700 °С, наблюдаются пластинчатые агрегированные частицы размером 300 – 400 нм.

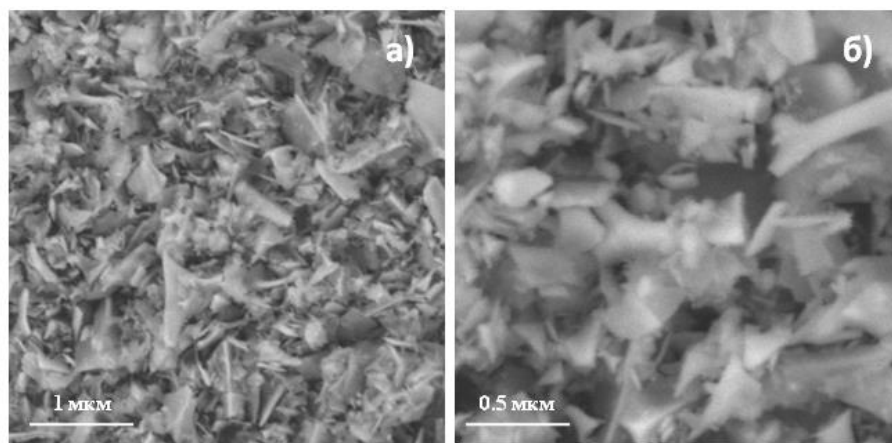


Рисунок 3.7 - СЭМ изображения порошков образца НМ-03 после термообработки при 700 °С

Для изучения процесса образования литий-титановой шпинели путем ионного обмена были использованы одномерные протяженные структуры полтитаната натрия $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, предварительно синтезированные гидротермальным методом [158]. Полученные структуры были использованы в качестве исходного материала при изучении процессов ионного обмена $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Li}^+$ и химического взаимодействия $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ с водным раствором гидроксида лития при гидротермальной обработке компонентов.

Гидротермальная обработка компонентов проводилась при 180 °С в течение 24 часов. Результаты проведенных исследований показали, что фазовый состав непрокаленных продуктов, образующихся в результате гидротермальной реакции, зависит от концентрации водного раствора щелочи. Положение рефлексов на дифрактограмме после 24 ч термостатирования соответствует чистой фазе низкотемпературного метастабильного кубического титаната лития $\alpha\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ (ICDD, № 3-1024). При прокаливании образцов до 350 °С, интенсивность рефлексов $\alpha\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ (рисунок 3.8) снижается при небольшом увеличении полуширины пиков. После прокаливании образца при 550 °С, рефлексы соответствуют смеси двух фаз – моноклинного $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ (ICDD, №33-0831) и кубического $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (JCPDS, №49-0207). Согласно расчетам, сделанным с помощью уточнений по методу Ритвельда, было показано, что образцы НМ-LTC содержат около 56 масс. % $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ и около 44 масс. % LTO. Данные по параметрам решетки и размеру кристаллитов этих фаз приведены в таблице 3.4. После прокаливании образцов при 750 °С, рефлексы $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ и LTO становятся более узкими, интенсивность их немного увеличивается.

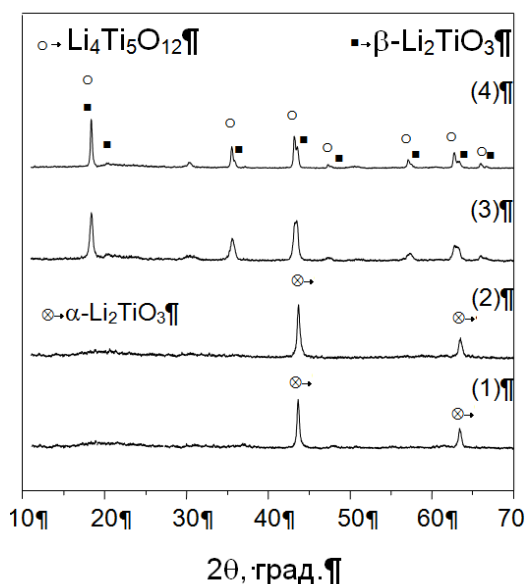


Рисунок 3.8 – Дифрактограммы образца НМ-LTC полученного после термостатирования (1); и после термообработки 350 (2); 550 (3) и 750 °С (4)

При этом соотношение фаз моноклинного титаната лития β - Li_2TiO_3 и литий титановой шпинели LTO меняется незначительно. Согласно расчетным данным, в прокаленном при 750 °С образце их содержится около 48.8 и около 51.2 масс.%, соответственно.

Таблица 3.4 – Параметры решетки и размер кристаллитов фаз прокаленного при 550 °С образца

Фаза	Параметры решетки, Å			Размер кристаллитов
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
β - Li_2TiO_3	5.0689±0.006	9.0055±0.008	9.5926±0.008	20.6±1.6
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	8.3408±0.002	–	–	16.9±0.8

Типичные СЭМ изображения порошков, полученных в результате 24 ч гидротермальной обработки компонентов, показаны на рисунке 3.9. На снимках продуктов, высушенных при 80 °С (рис. 3.9, *a-v*), отчетливо видны фрагменты одномерных протяженных структур, индивидуальные частицы размером около 300–350 нм, локализованные на поверхности этих структур, и рыхлые агрегаты, состоящие из объединенных наночастиц, диаметром около 200–250 нм. По данным элементного энергодисперсионного анализа, фрагменты одномерных структур и наночастицы, образующиеся при гидротермальной обработке компонентов, не содержат натрия. Ионы натрия полностью удаляются в результате многократной промывки образующихся осадков. Морфология прокаленного при 750 °С образца (рис. 3.9, *z*), почти не отличается от морфологии исходного продукта. Тем не менее, после прокаливания можно

заметить более плотную упаковку агрегированных частиц и формирование из них пористых агрегатов. Внешние границы одного из таких агрегатов показаны на рис. 3.12, *z* стрелками.

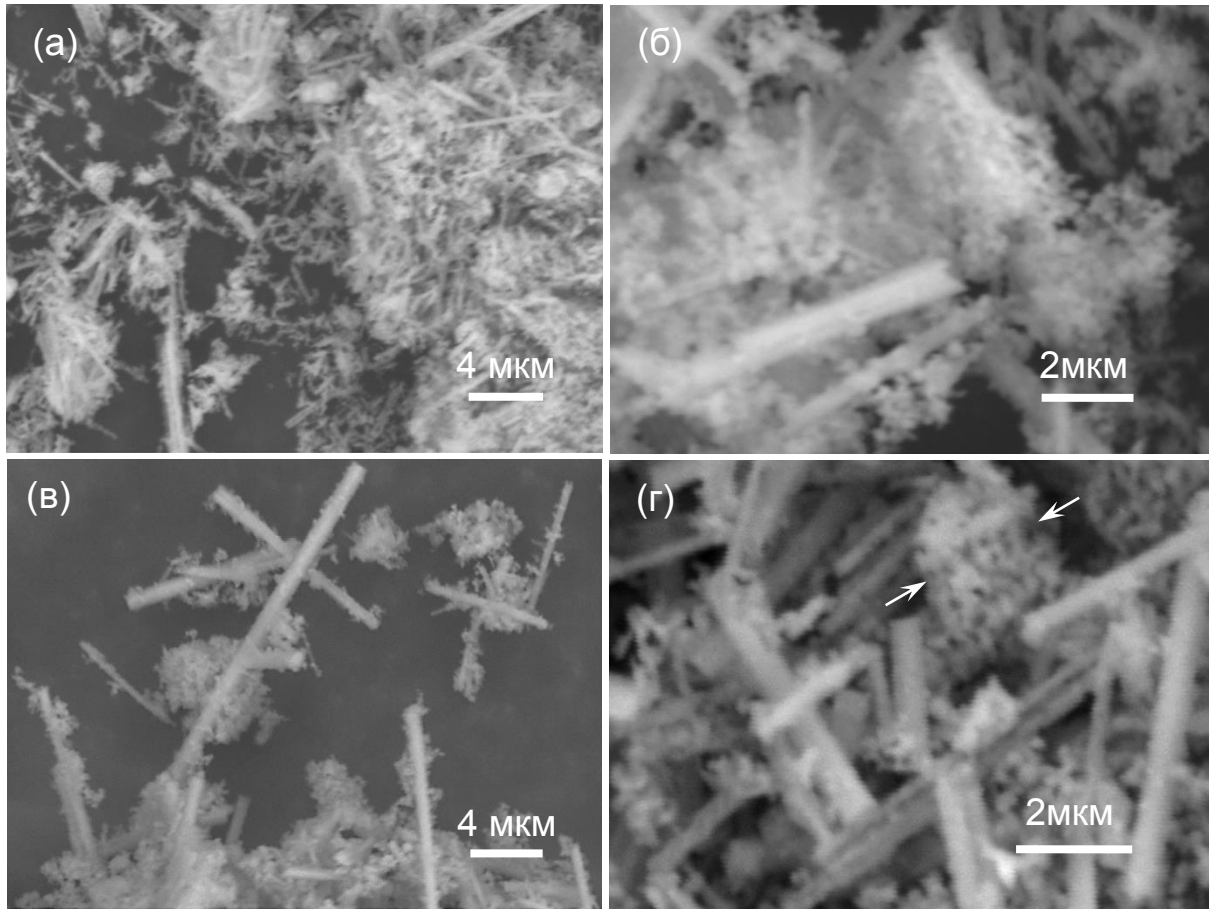


Рисунок 3.9 – СЭМ изображения образца НМ-ЛТС: высушенного при 80 °С (*a-в*); после термообработки при 750 °С (*z*)

Из полученных данных следует, что длительная гидротермальная обработка слоистых наноструктур $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ в водном растворе LiOH приводит к полному замещению ионов Na^+ на ионы Li^+ [158]. В результате химического взаимодействия компонентов, образуется двухфазный наноструктурированный материал $\text{Li}_2\text{TiO}_3/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ в виде некомпактно агрегированных частиц и одномерных структур, на поверхности которых локализованы индивидуальные наночастицы.

Гидротермальный синтез – это сложный процесс получения ЛТО. Структура и фазовый состав продуктов зависит не только от концентрации реагентов. Гидротермально обработанные образцы с различным содержанием Li приводят к образованию различных продуктов после отжига. При низком содержании Li конечный продукт представляет собой двух-, или трехфазную систему, в которой кроме фазы ЛТО можно обнаружить фазы рутила и $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$. При среднем и высоком содержании по Li образец представляет собой двухфазную систему

LTO–Li₂TiO₃, где содержание фаз не контролируется первоначальной концентрацией водного раствора LiOH и, как правило, составляет ~ равное соотношение. Различные фазы, различное соотношение этих фаз, разный характер рефлексов полученных продуктов указывает на то, что при разной концентрации раствора гидроксида лития может меняться кинетика и даже механизм реакции. Авторы работ, использующие гидротермальный метод получения LTO (таблицу 1.4) указывают на получение монофазного LTO, не учитывая наличие фазы β-Li₂TiO₃ со схожей дифрактограммой, которая является сопутствующей фазой LTO. Приведенные в статьях (таблица 1.4) электрофизические и электрохимические данные относятся не к монофазному LTO, а к двухфазной системе и вклад в эти свойства фазы β-Li₂TiO₃ также необходимо учитывать.

Выводы к разделам 3.1 и 3.2

1. На время и температуру твердофазного синтеза LTO, существенное влияние оказывают параметры прекурсора, а не используемая полиморфная модификация диоксида титана. Наноструктурированные прекурсоры позволяют получить продукт при более низких температурах, с меньшим размером кристаллитов. Использование коммерческих анатаза и рутила с одинаковым размером частиц (205 - 295 нм) не привели к существенным отличиям в протекании твердофазного синтеза.
2. Гидротермальный метод синтеза позволяет получить структуры с меньшим размером частиц, однако при этом не удастся получить монофазный продукт LTO. Изменение концентрации водного раствора LiOH приводит к изменению содержания масс. % дополнительных фаз TiO₂ или β-Li₂TiO₃, образующихся в системе наряду с фазой LTO.

3.3 Твердофазный синтез бинарных систем LTO-Li₂TiO₃ и LTO-TiO₂

3.3.1 Структурные исследования LTO-Li₂TiO₃ и LTO-TiO₂

Бинарные системы LTO-Li₂TiO₃ и LTO-TiO₂ были синтезированы твердофазным методом с предварительной МА. Использование карбоната лития в избытке по отношению к рутилу (атомное соотношение Li:Ti > 4:5) приводит к образованию двухфазной системы LTO-Li₂TiO₃. На дифрактограмме (рисунок 3.10, б) можно обнаружить рефлексы моноклинного β-Li₂TiO₃ (рисунок 3.10, в) и кубического Li₄Ti₅O₁₂ (рисунок 3.10, а).

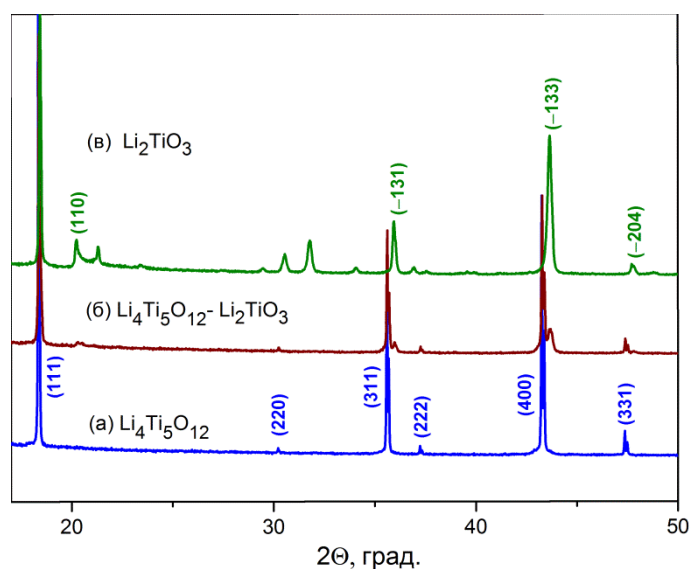


Рисунок 3.10 - Дифрактограммы LTO (а) и двухфазной системы LTO-Li₂TiO₃ (б) и Li₂TiO₃ (в)

Содержание фазы Li₂TiO₃ (масс.%) в бинарной системе зависит от соотношения Li:Ti в исходных реагентах. На рисунке 3.11 показана увеличенная область дифрактограммы LTO-Li₂TiO₃ в диапазоне 2θ от 41 до 44°, где хорошо видно, что с увеличением содержания Li в исходных реагентах, содержание фазы Li₂TiO₃ в конечном продукте увеличивается. При этом закладываемый избыток карбоната лития соответствует концентрации фазы Li₂TiO₃ в бинарной системе, что подтверждается уточнениями, выполненными по методу Ритвельда.

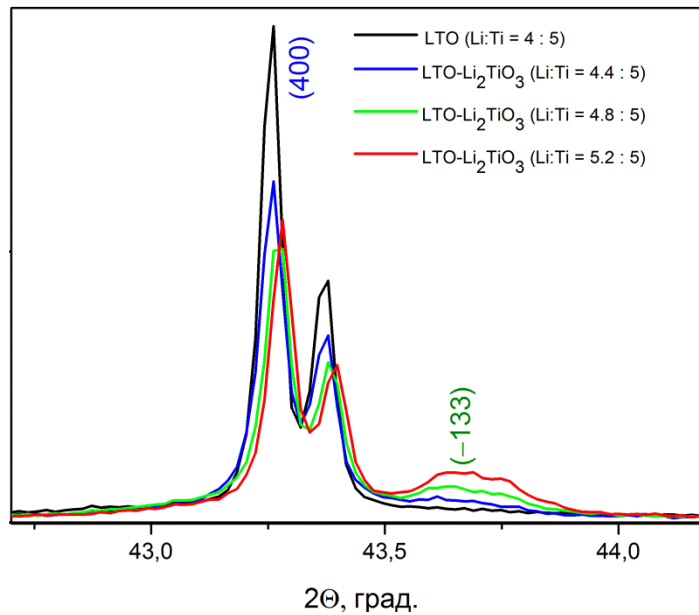


Рисунок 3.11 - Участки дифрактограмм для LTO и LTO–Li₂TiO₃, включающие рефлекс кристаллографической плоскости (400) фазы LTO, и рефлекс кристаллографической плоскости (–133) фазы Li₂TiO₃

Концентрация фазы Li₂TiO₃ в бинарной системе LTO–Li₂TiO₃ определенная по профилям XRD и уточненная на основании метода Ритвельда, составила 4.6;9.7;16.4;18.9 и 28.4 масс. % для образцов LTC-05, LTC-1, LTC-15, LTC-2 и LTC-3, соответственно. Эти значения хорошо коррелируют с расчетными данными, представленными в таблице 3.5.

Таблица 3.5 - Расчетные значения относительных концентраций компонентов в композитах LTC

Образцы	Атомное отношение Li:Ti	Массовое содержание Li ₂ TiO ₃	Объемное содержание Li ₂ TiO ₃
LTO	4:5	0	0
LTC-05	4.2:5	0.040	0.032
LTC-1	4.4:5	0.079	0.064
LTC-15	4.6:5	0.117	0.097
LTC-2	4.8:5	0.155	0.129
LTC-3	5.2:5	0.230	0.194

Использование карбоната лития в недостатке по отношению к рутилу (атомное соотношение Li:Ti < 4:5) приводит к образованию двухфазной системы LTO–TiO₂, где в качестве дополнительной фазы образуется рутил (пр.гр. P42/mnm). На дифрактограмме образца

LTO-TiO₂ (рисунок 3.12, б) можно обнаружить рефлексы фазы рутила (рисунок 3.12, в) и рефлексы фазы Li₄Ti₅O₁₂ (рисунок 3.15а).

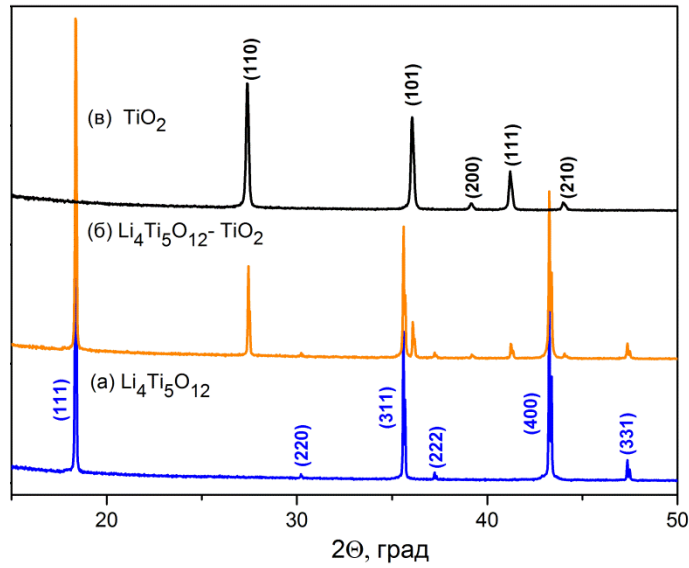


Рисунок 3.12-Дифрактограммы LTO (а), LTO-TiO₂(б) и рутила(в)

На рисунке 3.13 показана увеличенная область дифрактограммы бинарной системы LTO-TiO₂ в диапазоне 2θ от 41 до 44°, где хорошо видно, что с уменьшением содержания Li в исходных реагентах можно получить конечный продукт с заданным содержанием фазы TiO₂, что подтверждается расчетами, выполненными по методу Ритвельда.

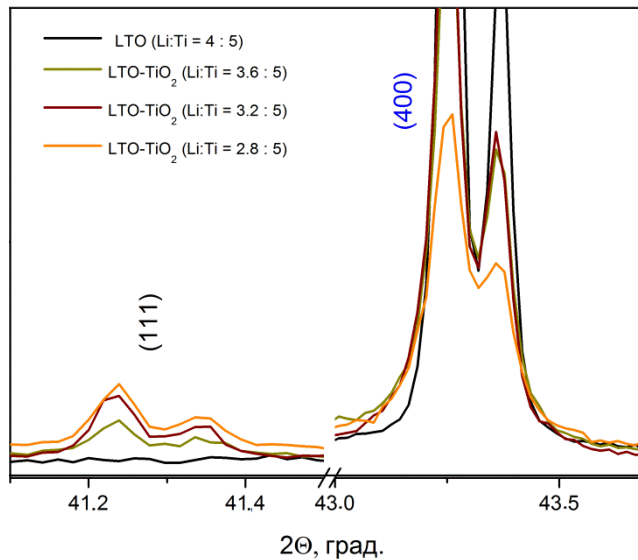


Рисунок 3.13- Участки дифрактограмм для LTO и LTO-TiO₂ показывающие рефлексы кристаллографической плоскости (400) фазы LTO и рефлексы кристаллографической плоскости (111) дополнительной фазы TiO₂

Концентрация фазы TiO_2 в бинарной системе LTO-TiO_2 , определенная по профилям XRD и уточненная с помощью метода Ритвельда, составила 11.6, 18.7 и 29.2 масс. % для образцов LTT-1, LTT-2 и LTT-3, соответственно. Эти значения хорошо соотносятся с расчетными данными, представленными в таблице 3.6.

Таблица 3.6 - Расчетные значения относительных концентраций компонентов в бинарной системе LTO-TiO_2

Образцы	Атомное отношение	Массовое содержание	Объемное содержание
	Li:Ti	TiO_2	TiO_2
LTO	4:5	0	0
LTT-1	3.6:5	0.088	0.074
LTT-2	3.2:5	0.179	0.152
LTT-3	2.8:5	0.272	0.235

3.3.2 Морфология и химические составы композитов

Морфологические характеристики бинарных систем $\text{LTO-Li}_2\text{TiO}_3$ и LTO-TiO_2 , синтезированных твердофазным методом, были исследованы с помощью методов электронной микроскопии. На микрофотографии системы $\text{LTO-Li}_2\text{TiO}_3$ (рисунок 3.14, *a*), полученной с помощью СЭМ, видно, что частицы образца представляют собой смесь, состоящую из частиц округлой формы с размером 100 – 200 нм локализованных на поверхности более крупных частиц размером 500 – 600 нм. Карты распределения элементов Ti, O в бинарной системе $\text{LTO-Li}_2\text{TiO}_3$ полученные с помощью ПЭМ (рисунок 3.14, *z – e*) позволяют сделать вывод о распределении фаз в бинарной системе. На поверхности более крупных частиц находится фаза, обогащенная по кислороду. Эту фазу можно идентифицировать как соединение Li_2TiO_3 . Предположительно относительно более крупными кристаллитами в системе является фаза LTO, на поверхности которой находится фаза с меньшим размером частиц, т.е. Li_2TiO_3 .

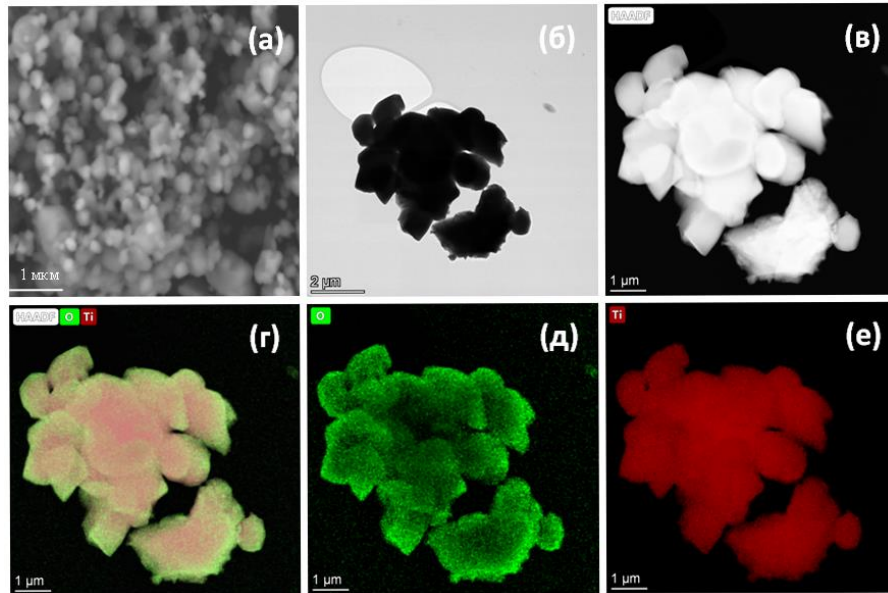


Рисунок 3.14- Электронные микрофотографии LTO- Li_2TiO_3 , полученные методами СЭМ (а) и ПЭМ (б - в), в том числе карты распределения элементов (г-е) [159]

На микрофотографии системы LTO- TiO_2 (рисунок 3.15, а), полученной с помощью СЭМ, видно, что частицы образца представляют собой округло-вытянутые агломераты, размером 500 – 700 нм. Карты распределения элементов Ti и O в бинарной системе LTO- TiO_2 полученные с помощью ПЭМ (рисунок 3.15, г – е) позволяют сделать вывод о распределении фаз в бинарной системе – крупные частицы рутила (избыток по Ti), окружены изолированными частицами LTO.

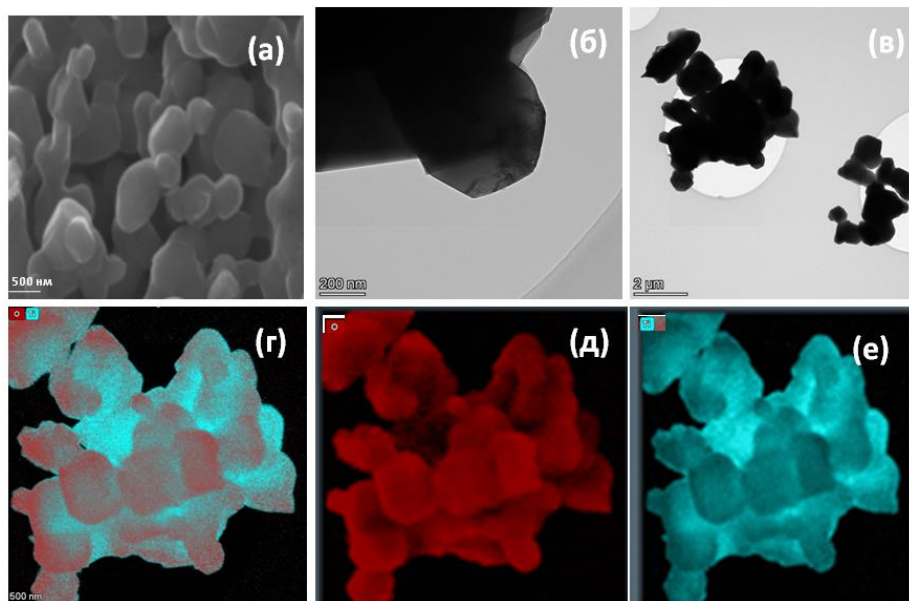


Рисунок 3.15 - Электронные микрофотографии LTO- TiO_2 , полученные методами СЭМ (а) и ПЭМ (б - в), в том числе карты распределения элементов (г-е)

3.4 Механизм синтеза LTO и бинарных систем LTO-Li₂TiO₃ и LTO-TiO₂

Для установления фазового состава промежуточных продуктов, температур их образования и последовательности стадий синтеза исследуемых образцов были проанализированы дифрактограммы, полученные методом *in situ* динамической дифрактометрии в пучках синхротронного излучения (СИ). Для исследования зависимости фазового состава промежуточных продуктов от типа используемого прекурсора использовали образцы LTO(R) и LTO(A), где в качестве прекурсоров использовали рутил и анатаз, соответственно. Исходные характеристики полиморфных модификаций TiO₂, используемых в качестве источника титана при получении LTO, приведены в таблице 3.1. На рисунке 3.16 представлены дифрактограммы для образца LTO(A), снятые через интервал 50 °С в диапазоне углов 2θ от 33 до 57 °.

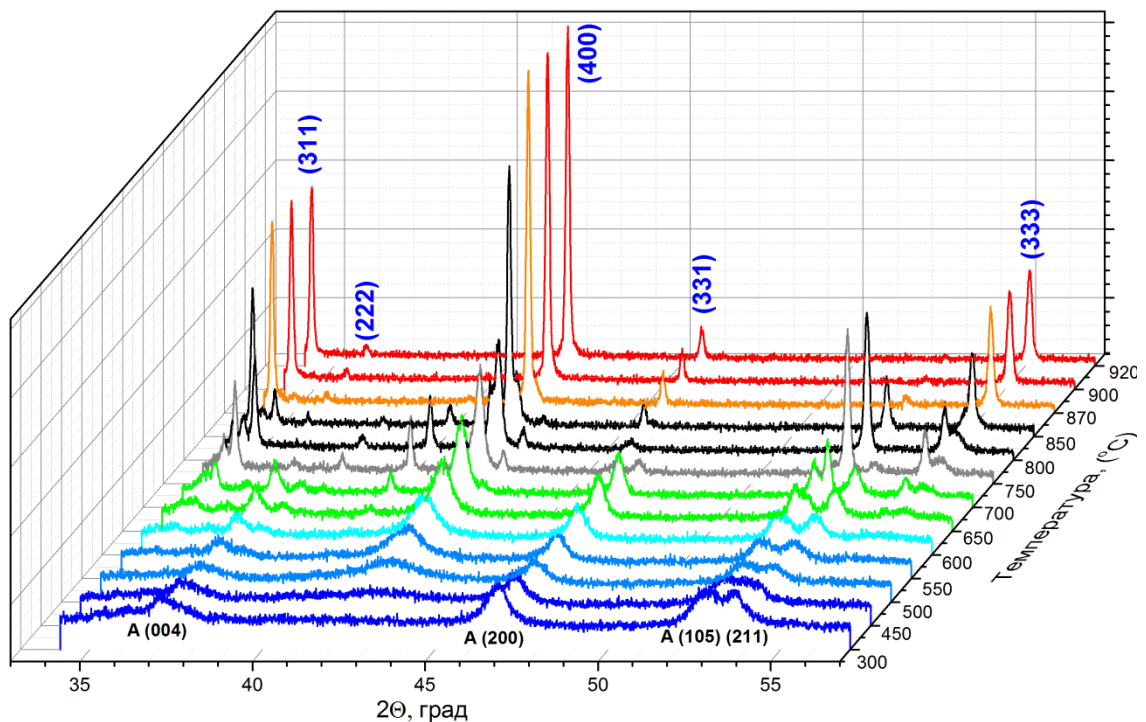


Рисунок 3.16 - Дифрактограммы образца LTO(A), полученного с использованием нанокристаллического анатаза в качестве источника TiO₂. Отражения, приписываемые фазе анатаза, обозначены символом А. Также показаны отражения шпинельной фазы LTO

Дифрактограмма образца при низкой температуре соответствует наноразмерному анатазу, о чем свидетельствует низкая интенсивность рефлексов и их большая ширина. Так как в диапазон углов 2θ от 33 до 57° входят рефлексy Li₂CO₃ с небольшой интенсивностью, а также вследствие малого размера частиц, то обнаружение рефлексов Li₂CO₃ на дифрактограмме в

этой области затруднено. При температурах выше 470 °С интенсивность рефлексов фазы анатаза уменьшается, появляется рефлекс новой фазы, индексируемой как моноклинный β - Li_2TiO_3 (пр.гр. $C2/c$). В этом же диапазоне температур, метастабильная фаза анатаза начинает переходить в рутил, на дифрактограмме можно обнаружить рефлексы фазы рутила. Интенсивность рефлексов фазы β - Li_2TiO_3 увеличивается до 800 °С. При температуре 770 °С анатаз полностью трансформируется в рутил, содержание которого достигает своего максимума при температуре 800 °С. При температуре 730 °С на плече пика (-133), относящегося к фазе β - Li_2TiO_3 , можно увидеть формирующийся рефлекс фазы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (400). Начиная с 750 °С, происходит сужение пиков, что говорит о росте частиц $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. При температуре выше 800 °С интенсивность фаз рутила и β - Li_2TiO_3 начинает понижаться и при 900 °С рефлексов фаз рутила и β - Li_2TiO_3 не наблюдаются. Таким образом, уже при 900 °С, образуется монофазный $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ с хорошей кристалличностью [157].

На рис. 3.17 представлены дифрактограммы для образца LTO(R), где в качестве прекурсора использовали рутил.

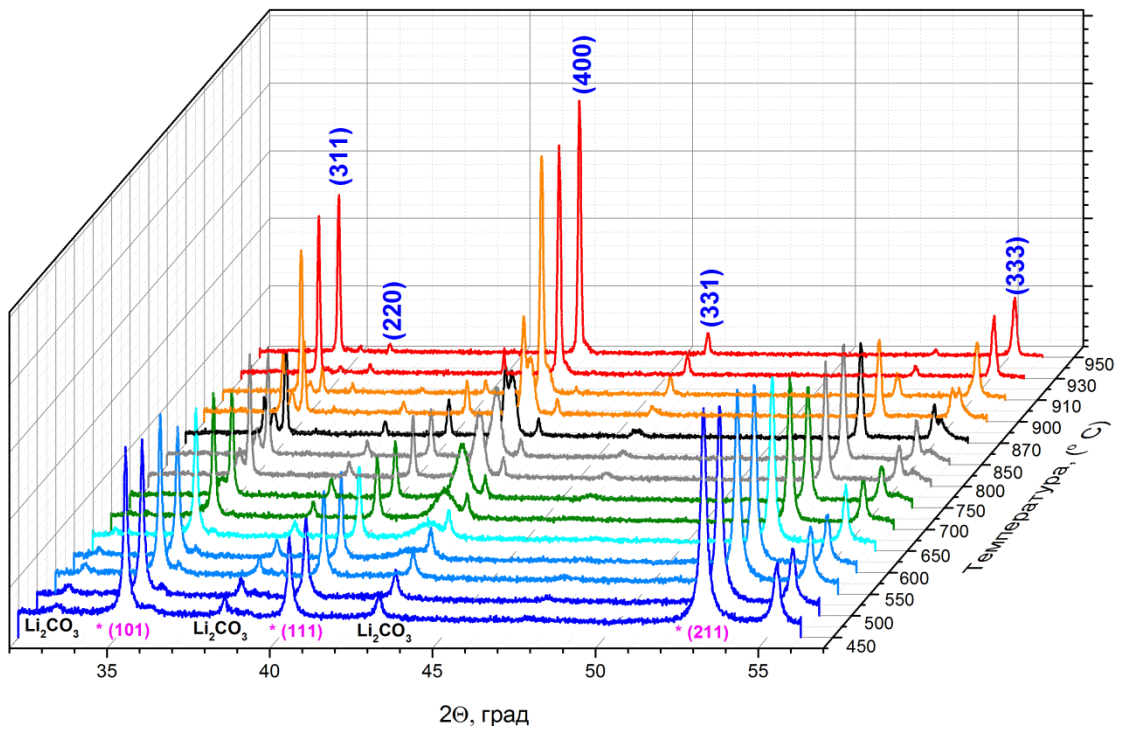


Рисунок 3.17 - Дифрактограммы образца LTO(R), полученного с использованием рутила в качестве источника титана. Указаны кристаллографические плоскости рутила (розовый цвет) и шпинельной фазы LTO (синий цвет)

Образец после измельчения в шаровой мельнице имеет хорошую кристалличность, отчетливо прослеживаются фазы Li_2CO_3 и рутила. При 600 °С, наблюдается появление фазы моноклинного β - Li_2TiO_3 . При температуре 865 °С на дифрактограмме можно наблюдать появление рефлекса фазы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, наиболее интенсивный рефлекс в данном диапазоне 2θ , с

кристаллографической плоскостью (400). Интенсивность рефлексов фазы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ увеличивается с повышением температуры. Параллельно заметно уменьшаются интенсивности пиков, относимых к фазам рутила и Li_2TiO_3 . При температуре 950°C дифрактограмма включает рефлексы фазы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, но также можно наблюдать слабые дифракционные пики, относящиеся к фазе рутила. Поскольку в дифракционных экспериментах нагрев производился с достаточно высокой скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$, реакция образования LTO не завершилась по кинетическим причинам. Обычно для получения монофазного продукта $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, где в качестве прекурсора используется рутил, требуется более длительное спекание образца.

Таким образом, большая площадь поверхности наноструктурированного анатаза обуславливает их более высокую реакционную способность. При использовании анатаза в качестве прекурсора на дифрактограммах (рисунок 3.18) для LTO(A) можно наблюдать дополнительный переход в диапазоне температур от 600 до 770°C , связанный с превращением анатаза в рутил. Из представленных дифрактограмм (рисунок 3.18) видно, что начальные температуры всех фазовых переходов снижаются с уменьшением размера кристаллитов TiO_2 . Монофазный продукт LTO(A) образуется уже при температуре 900°C .

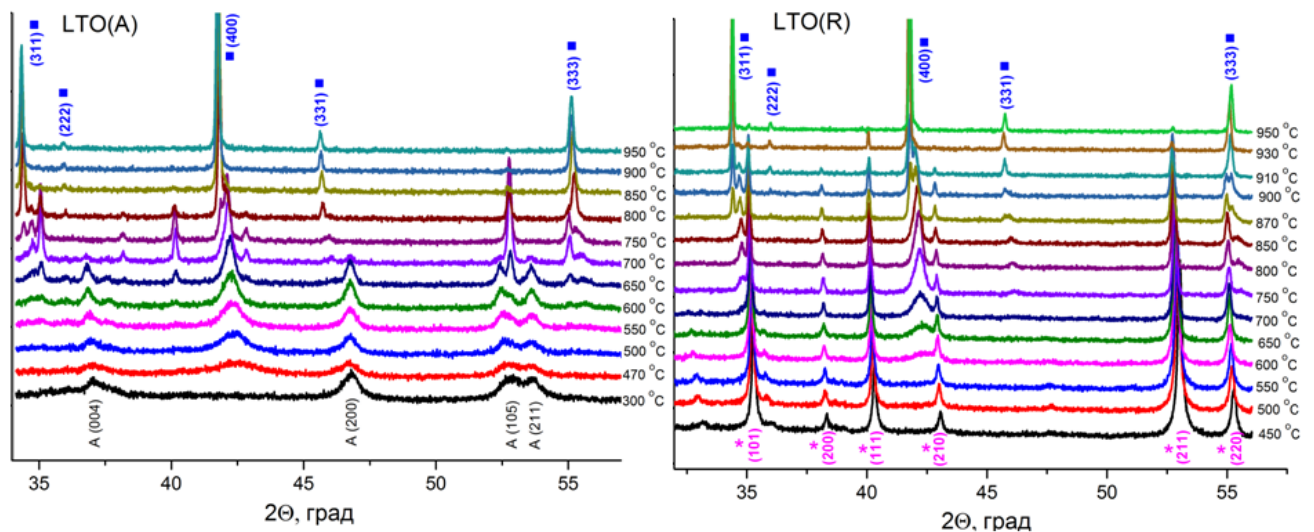


Рисунок 3.18 – Дифрактограммы образцов LTO(A) и LTO(R), полученных во время твердофазного синтеза, где в качестве прекурсоров использовались анатаз и рутил, соответственно. Кристаллографические плоскости анатаза и рутила обозначены буквой А и звездочкой, соответственно

Проведенные исследования промежуточных продуктов, образующихся при формировании LTO, показали, что независимо от полиморфной модификации диоксида титана, твердофазный

синтез LTO проходит через формирование трехфазной системы $\text{TiO}_2/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}_2\text{TiO}_3$, т.е. во всех случаях промежуточным продуктом синтеза является фаза Li_2TiO_3 .

На следующем этапе работы был исследован процесс синтеза бинарных систем $\text{LTO}-\text{Li}_2\text{TiO}_3$ и $\text{LTO}-\text{TiO}_2$ из рутила и карбоната лития, взятых в различных соотношениях.

На рисунке 3.19 представлены порошковые дифрактограммы, полученные в ходе твердофазной реакции между карбонатом лития и рутилом, взятыми в атомном соотношении $\text{Li}:\text{Ti} = 4.8:5$, т.е. с избытком по Li, что приводит к получению бинарной системы $\text{LTO}-\text{Li}_2\text{TiO}_3$.

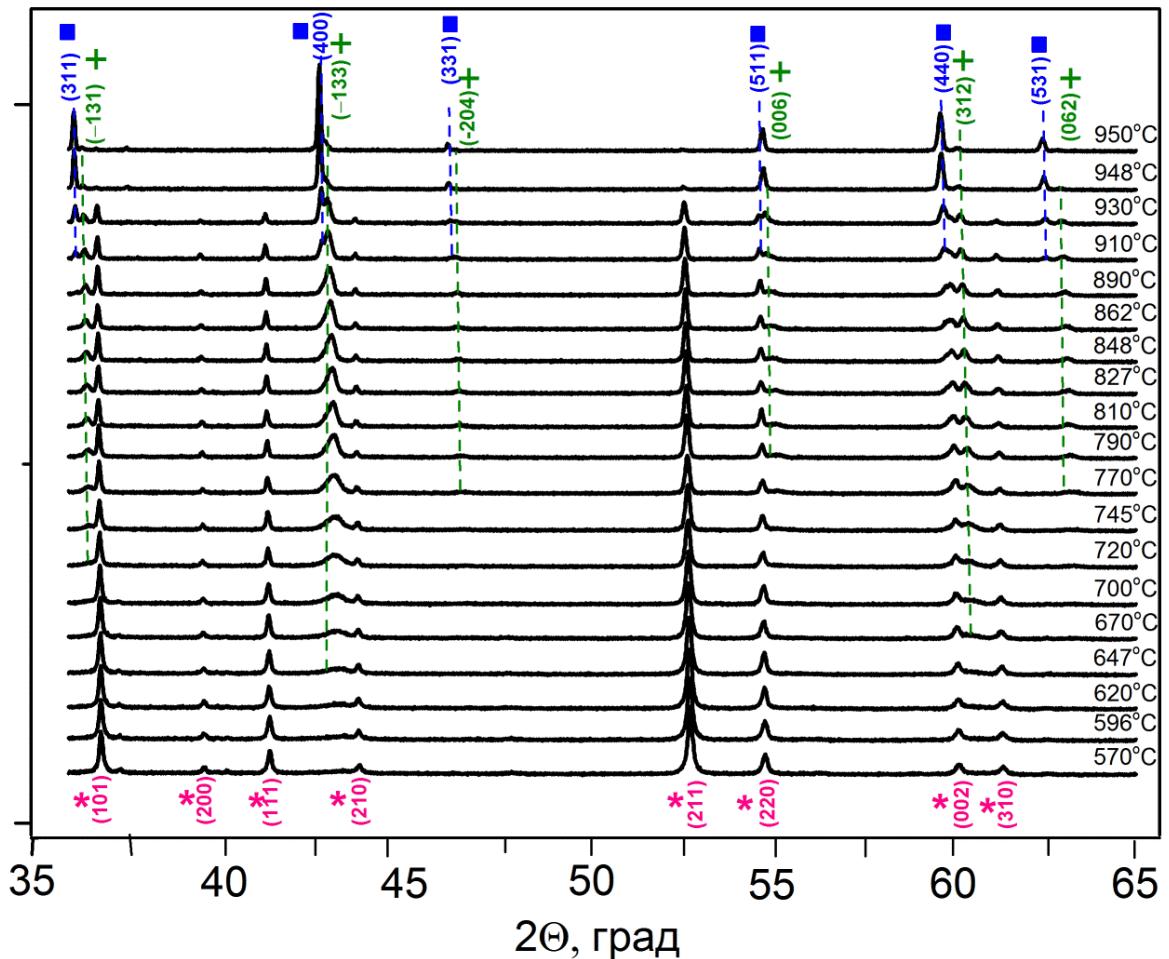


Рисунок 3.19 - Дифрактограммы, полученные в ходе твердофазной реакции между Li_2CO_3 и TiO_2 , в соотношении $\text{Li}:\text{Ti} = 4.8 : 5$, что приводит к образованию $\text{LTO}-\text{Li}_2\text{TiO}_3$. Розовые, зеленые и синие пунктирные линии относятся к отражениям фаз TiO_2 , Li_2TiO_3 и $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, соответственно

При температурах ниже 620°C дифрактограммы не меняются, за исключением небольшого смещения рефлексов рутила в сторону меньших углов, возможно, вследствие теплового расширения, сопровождающегося увеличением параметров кристаллической решетки рутила. При температуре 620°C в исследуемом диапазоне 2θ появляется наиболее

интенсивный рефлекс, соответствующий кристаллографической плоскости (-133) моноклинной фазы $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$. Положение этого пика монотонно смещается в сторону больших углов при увеличении температуры от 620 до 720 °С. При 720 °С наблюдается несколько рефлексов, относящихся к фазе $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$, а при дальнейшем нагреве до 910 °С интенсивность рефлексов, относящихся к фазам рутила и $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$, не меняется. В диапазоне температур между 910 и 940 °С интенсивность рефлексов фазы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ растет с одновременным уменьшением интенсивности рефлексов, относящихся к фазам рутила и $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$. Как показано на рис. 3.18, при 950 °С рефлексы фазы рутила полностью исчезают, и на дифрактограмме остаются только рефлексы фазы LTO и фазы $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$.

На дифрактограммах бинарной системы $\text{LTO-Li}_2\text{TiO}_3$, довольно сложно идентифицировать фазу $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ в присутствии фазы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ из-за сходства их дифрактограмм. Наиболее интенсивные рефлексы 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 дифракции СИ *in situ* позволяет надежно определить присутствие фазы Li_2TiO_3 и оценить её содержание в бинарной системе в зависимости от соотношения $\text{Li} : \text{Ti}$ в исходных реагентах. На рисунке 3.20 показана увеличенная часть дифрактограммы бинарной системы $\text{LTO-Li}_2\text{TiO}_3$ в диапазоне 2θ от 41 до 44°, на которой хорошо видно, что при избытке карбоната лития кроме LTO присутствует и фаза Li_2TiO_3 .

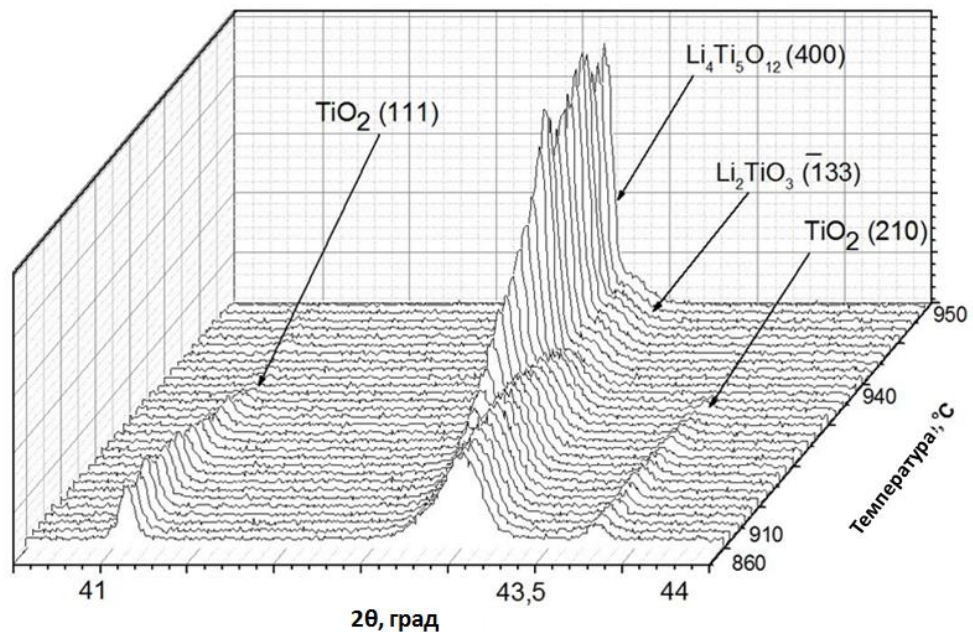


Рисунок 3.20 - Дифрактограммы бинарной системы $\text{LTO-Li}_2\text{TiO}_3$ в диапазоне $2\theta=41 - 44^\circ$

На рисунке 3.21 представлены дифрактограммы, полученные в диапазоне температур от 550 до 950 °С, в результате твердофазной реакции между карбонатом лития и рутилом. Исходные реагенты были взяты в атомном соотношении $\text{Li}:\text{Ti} = 3.2:5$ т.е. с недостатком по литию, что приводит к формированию бинарной системы $\text{LTO}-\text{TiO}_2$. При температурах ниже 620 °С изменений в фазовом составе исходной смеси не наблюдается. При 620 °С появляются дополнительные рефлексы, свидетельствующие о появлении новой фазы $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$. По мере повышения температуры интенсивность рефлексов этой фазы постепенно увеличивается. Значения углов дифракции для рефлексов, относящихся к фазам $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ и TiO_2 , смещаются в сторону меньших углов, по-видимому, из-за термического расширения кристаллических решеток этих фаз.

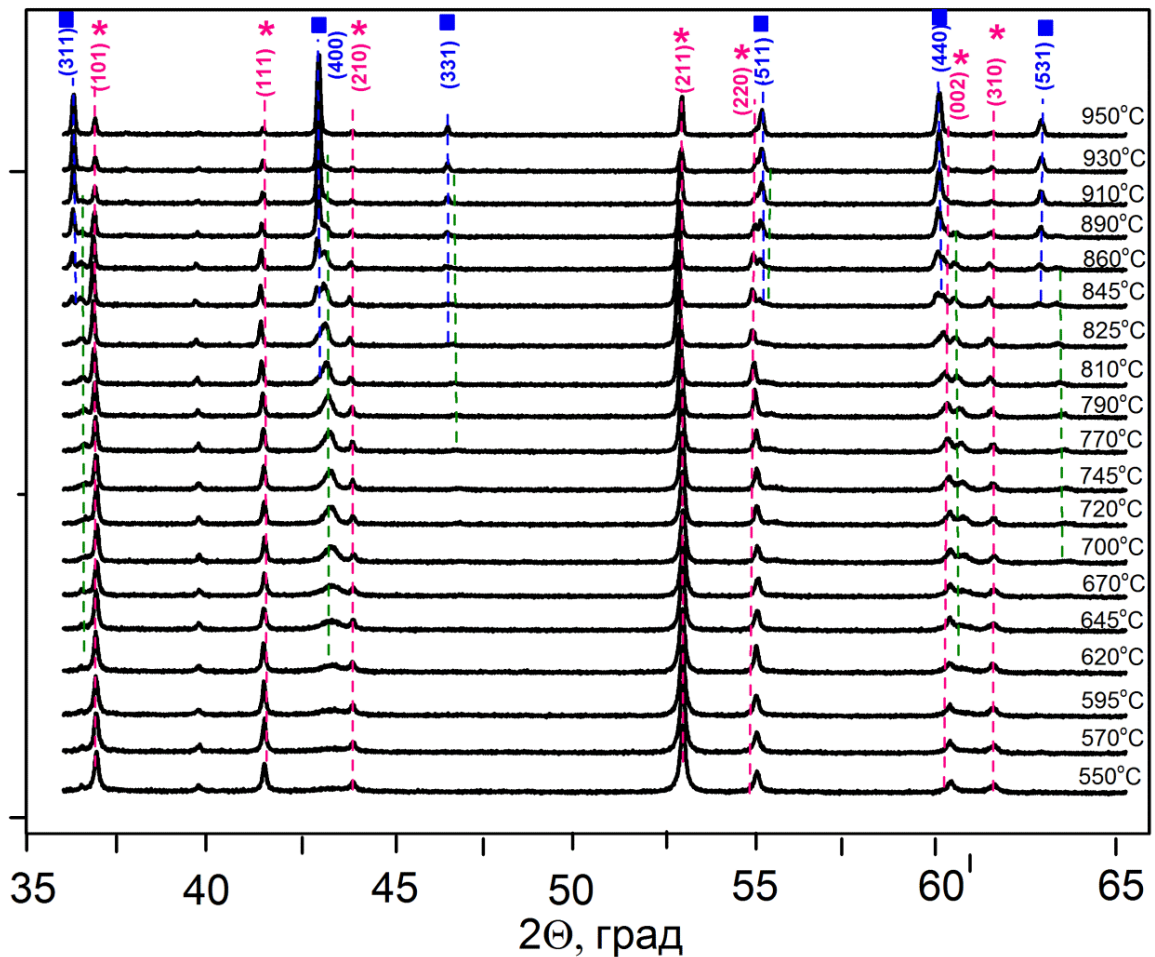


Рисунок 3.21—Дифрактограммы, полученные в ходе твердофазной реакции между Li_2CO_3 и TiO_2 , в соотношении $\text{Li} : \text{Ti} = 3.2 : 5$, что приводит к образованию $\text{LTO}-\text{TiO}_2$. Розовые, зеленые и синие пунктирные линии относятся к отражениям фаз TiO_2 , Li_2TiO_3 и $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$,

соответственно

При температуре 840 °С появляются рефлексы, относящиеся к фазе шпинели $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, а интенсивность рефлексов фазы $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ в бинарной системе LTO-TiO_2 в два раза ниже, чем в $\text{LTO-Li}_2\text{TiO}_3$ при той же температуре. При дальнейшем повышении температуры интенсивность рефлексов фазы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ растет довольно быстро, одновременно с уменьшением интенсивности рефлексов фаз TiO_2 и $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$. При температуре 940 °С интенсивность пиков фазы $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ падает до нуля, и на дифрактограммах остаются только рефлексы фаз LTO и TiO_2 .

На рисунке 3.22 показана увеличенная область дифрактограмм бинарной системы LTO-TiO_2 в диапазоне 2θ от 41 до 44°, на которой видно, что продукт реакции является двухфазным, в его состав кроме фазы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, входит фаза рутила. Таким образом, при недостатке по Li промежуточная фаза $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ полностью превращается в $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, а фаза рутила остается. Так как дифракционные картины $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и рутила не перекрываются, то даже небольшое присутствие фазы рутила хорошо определяется и не вызывает сомнений.

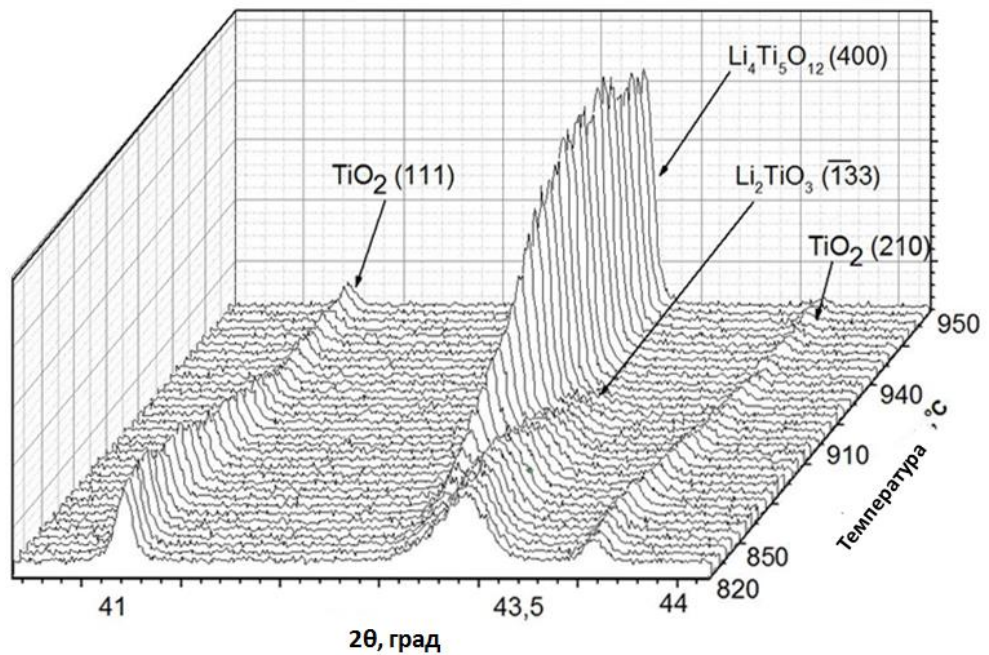


Рисунок 3.22 - Дифрактограммы бинарной системы LTO-TiO_2 в диапазоне $2\theta=41 - 44^\circ$

На рисунке 3.23 представлены контурные графики дифрактограмм, полученных при твердофазном синтезе между карбонатом лития и рутилом, в диапазоне температур от 350 до 950 °С. На графиках видно, что в зависимости от соотношения $\text{Li}:\text{Ti}$ в исходных реагентах формируется либо бинарная система $\text{LTO-Li}_2\text{TiO}_3$, в которой рефлексы фазы LTO и фазы Li_2TiO_3 перекрывают друг друга, либо бинарная система LTO-TiO_2 .

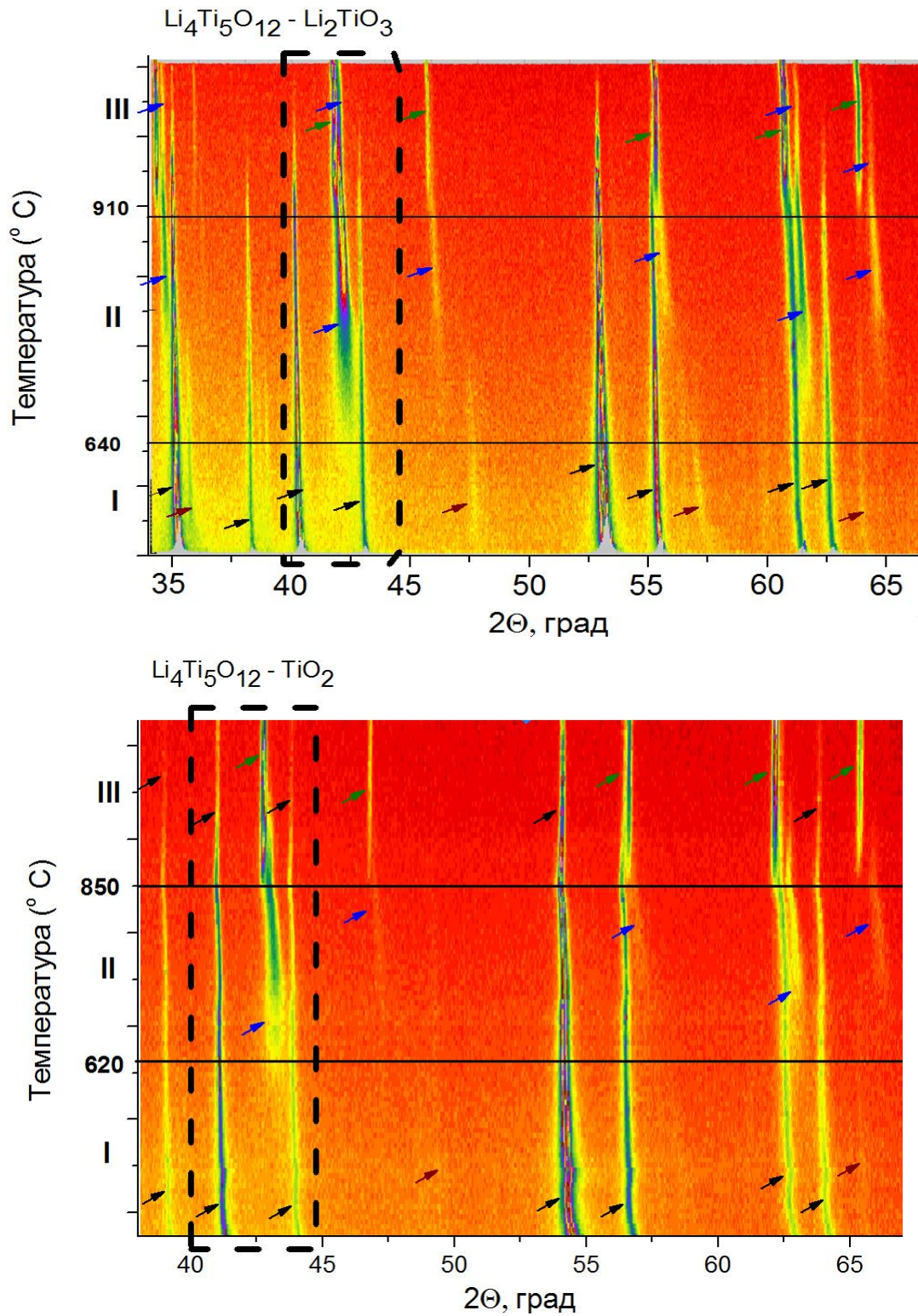
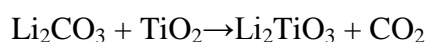


Рисунок 3.23 - Контурные графики дифрактограмм, полученных во время твдофазного синтеза между карбонатом лития и рутилом, в диапазоне температур ~ 350 и 950 ° C, в результате которого образуются бинарные системы $\text{LTO}-\text{Li}_2\text{TiO}_3$ (верхний) и $\text{LTO}-\text{TiO}_2$ (нижний). Черные, синие, зеленые и бордовые стрелки, относятся к рутилу, Li_2TiO_3 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, Li_2CO_3 , соответственно

Анализ данных показывает, что твердофазный синтез как LTO, так и бинарных систем LTO–Li₂TiO₃, LTO–TiO₂ представляет собой процесс, включающий три стадии. Для каждой стадии, в зависимости от соотношения Li:Ti в исходной смеси, характерно протекание реакции в определенной температурной области.

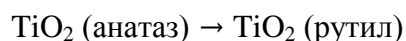
На стадии I химического взаимодействия не наблюдается. В этой температурной области формируется контакт между карбонатом лития и рутилом. В результате предварительной механической обработки карбонат лития равномерно распределяется по объему смеси, эффективный размер частиц Li₂CO₃ становится небольшим, а интенсивность рефлексов этой фазы уменьшается. Положение рефлексов фазы TiO₂ на дифрактограммах немного смещается с повышением температуры в сторону меньших значений 2θ в результате теплового расширения и изменения параметров элементарной ячейки.

На стадии II, протекающей при температурах выше 550 °С, происходит образование фазы Li₂TiO₃ в соответствии с реакцией:



Во время этой реакции интенсивность рефлексов карбоната лития уменьшается до нуля, параллельно снижается интенсивность рефлексов TiO₂. Появляются рефлексы фазы β-Li₂TiO₃, интенсивность которых возрастает до температур 750 – 800 °С, по-видимому, до полного расходования Li₂CO₃.

В случае использования в качестве прекурсора анатаза, на стадии (II) дополнительно наблюдается превращение анатаза в рутил.



На стадии III происходит образование фазы Li₄Ti₅O₁₂ в результате химического взаимодействия фазы β-Li₂TiO₃ с непрореагировавшим диоксидом титана:



На эту реакцию указывает наблюдаемое уменьшение интенсивности рефлексов фаз рутила и Li₂TiO₃, что можно объяснить образованием слоя продукта Li₄Ti₅O₁₂ между фазами TiO₂ и Li₂TiO₃. Поскольку LTO обладает высокой литиевой проводимостью в температурной области реакции [45], а структуры Li₂TiO₃ и LTO существенно не отличаются, процесс лимитируется не диффузионными процессами, а стадией зарождения LTO на границе раздела Li₂TiO₃/TiO₂, что требует перестройки структуры рутила.

Таким образом, при стехиометрическом соотношении исходных компонентов образуется монофазный Li₄Ti₅O₁₂, который является конечным продуктом реакции. В случае избытка карбоната лития в исходной смеси на поверхности Li₄Ti₅O₁₂ остается слой

непрореагировавшего β - Li_2TiO_3 . В случае недостатка карбоната лития помимо фазы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ в композите остается непрореагировавшая фаза TiO_2 .

Температурные зависимости относительного содержания (масс.%) исходных фаз и фаз, образующихся в процессе синтеза LTO(R) и бинарных систем LTO– Li_2TiO_3 , LTO– TiO_2 , представлены на рисунке 3.24. На графиках наглядно показаны отличия в характере фазообразования в LTO и бинарных системах.

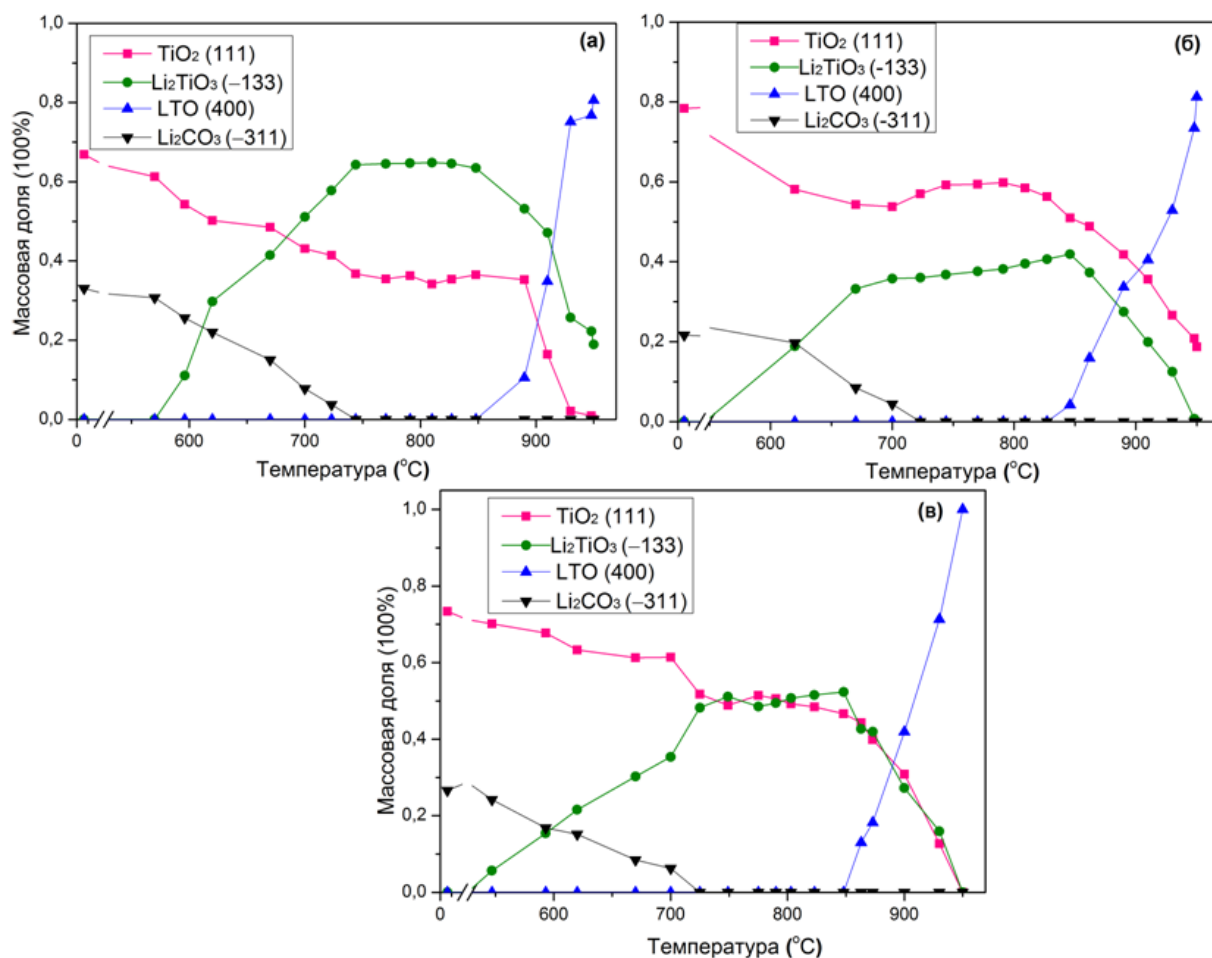


Рисунок 3.24- Изменение относительного содержания (масс. %) исходных реагентов, промежуточной фазы и конечных продуктов при нагревании в образцах: LTO– Li_2TiO_3 (а), LTO– TiO_2 (б), LTO (в)

Относительное содержание масс. % рассчитывали по значениям интегральной интенсивности дифракционных пиков каждой фазы, нормированных на значения для известных концентраций компонента смеси, определенных методом Ритвельда.

Как видно из графиков относительное количество образовавшейся фазы Li_2TiO_3 , увеличивается с увеличением концентрации лития в исходной смеси в ряду LTC > LTO > LTT, причем при синтезе LTO существует область температур, в которой Li_2TiO_3 и TiO_2 находятся в

приблизительно эквивалентных количествах. Кроме того, при более низких концентрациях фазы Li_2TiO_3 начало формирования фазы LTO происходит при более низких температурах.

В таблице 3.7 приведены данные по изменению содержания фаз (масс. %) их ОКР в зависимости от температуры синтеза бинарных систем.

Таблица 3.7 - Изменение ОКР и содержания фаз (масс. %) в зависимости от температуры синтеза бинарных систем LTO– Li_2TiO_3 и LTO– TiO_2 , определенных на основе моделирования по методу Ритвельда

Температура нагрева (°C)	Содержание (масс. %) и ОКР (нм) фаз в LTO– Li_2TiO_3					
	TiO_2		Li_2TiO_3		$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	
	%	ОКР	%	ОКР	%	ОКР
650	49.2	129±12	36.8	41±9	-	-
850	36.1	159±10	63.9	57±16	-	-
950	-	-	18.94	88.7±16	81.06	384±9
Температура нагрева (°C)	Содержание(масс. %) и ОКР (нм) фаз в LTO– TiO_2					
	TiO_2		Li_2TiO_3		$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	
	%	ОКР	%	ОКР	%	ОКР
650	55.9	142±16	28.1	39±13	-	-
850	50.3	203±18	41.6	54±15	8.1	167±23
950	18.72	245±9	-	-	81.28	308±15

Из таблицы следует, что частицы фазы Li_2TiO_3 обладают малыми размерами ОКР, независимо от температуры спекания, причем их размер изменяется относительно слабо по сравнению с другими фазами. Кроме того, результаты электронно-микроскопических исследований показали, что в бинарной системе LTO– Li_2TiO_3 фаза Li_2TiO_3 локализована на поверхности зерен LTO.

Таким образом, анализируя данные, полученные при исследовании образцов LTO и бинарных систем LTO– Li_2TiO_3 , LTO– TiO_2 *in situ* методом динамической дифрактометрии в пучках СИ, а также данные электронно-микроскопических исследований, и расчеты содержания фаз (масс. %) в этих системах, сделанные на основе моделирования по методу Ритвельда, можно предложить схему протекания твердофазной реакции между карбонатом лития и рутилом в зависимости от атомного соотношения Li Ti в исходных реагентах.

На рисунке 3.27 представлена схема синтеза LTO и бинарных систем LTO– Li_2TiO_3 (LTC) и LTO– TiO_2 (LTT). В температурной области до 550 °C формируется контакт между карбонатом лития и рутилом – стадия I. На стадии II при повышении температуры выше 600 °C Li_2CO_3 начинает реагировать с TiO_2 на границе раздела частиц, образуя обогащенную литием фазу Li_2TiO_3 . 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 первоначально заложенного Li в исходных смесях реагентов (стехиометрия, избыток или недостаток), это соответствует данным, представленным на рисунке 3.24. 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 случае стехиометрических соотношений 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 монофазный продукт $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. В случае избытка по литию Ti из 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 LTO (за счет протекающих параллельно процессов агрегации) и может участвовать в формировании межфазных границ. Размер частиц фазы Li_2TiO_3 , независимо от температуры спекания, не сильно меняется, и эта фаза остается фазой с мелким размером частиц, которые возможно могут обеспечивать более хорошие межзеренные поверхности в бинарной системе LTO– Li_2TiO_3 . В случае недостатка по литию, слой Li_2TiO_3 полностью расходуется на формирование фазы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, частицы слоя TiO_2 в процессе спекания агрегируют, в результате получаем бинарную систему $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ – TiO_2 , состоящую из близких по размеру частиц, что соответствует данным, приведенным в таблице 3.7

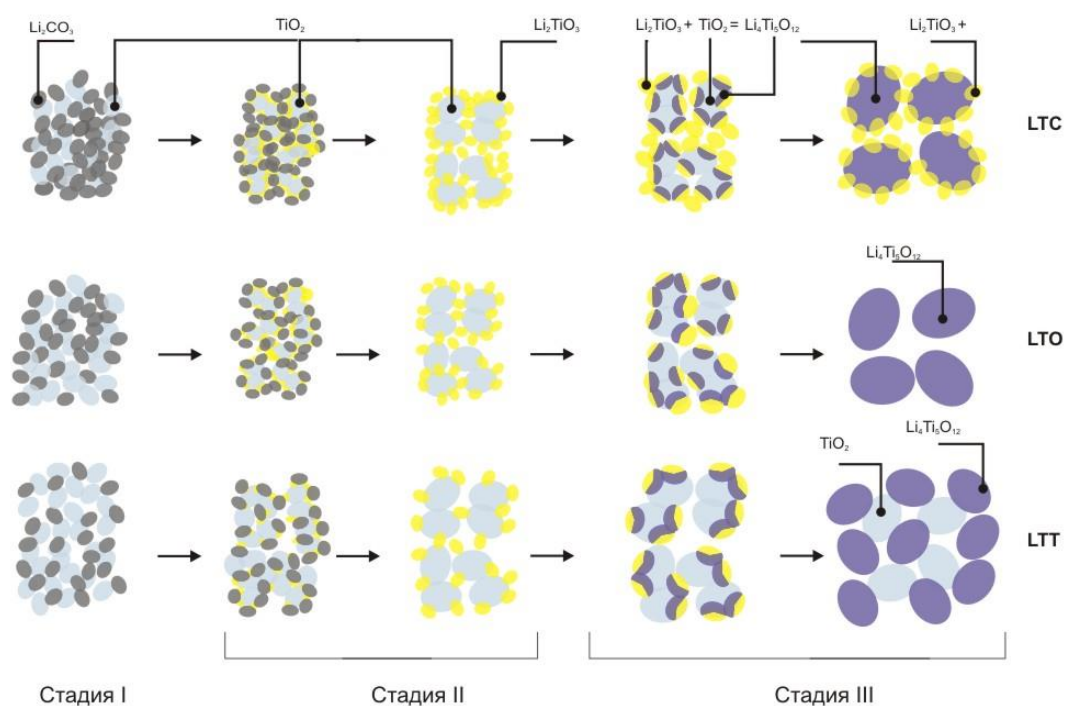


Рисунок 3.25 - Схема синтеза LTO и бинарных систем LTO– Li_2TiO_3 (LTC) и LTO– TiO_2 (LTT)

Заключение к разделам 3.3 и 3.4

1. Исследованы процессы, протекающие при твердофазном синтезе LTO и бинарных систем LTO–Li₂TiO₃ и LTO–TiO₂. Все образцы были получены путем механической обработки смесей Li₂CO₃ и TiO₂ в высокоэнергетической шаровой мельнице АГО-2 при различных соотношениях Li:Ti в исходных смесях. Идентифицированы образующиеся фазы, определено содержание фаз с помощью метода Ритвельда. Показано, что заложенное при синтезе соотношение Li:Ti сохраняется после синтеза.

2. Твердофазный синтез в отличие от гидротермального синтеза позволяет в допустимых пределах получать бинарные системы LTO–Li₂TiO₃ и LTO–TiO₂ с заданным содержанием дополнительной фазы, т.е. процесс соотношения фаз в двухфазной системе является контролируемым.

3. Соотношение Li:Ti, изначально заложенное в исходных смесях, сохраняется в продуктах реакции, как при избытке лития, так и при его недостатке. Испарения лития не наблюдалось, дополнительная фаза содержалась в количестве (масс. %), соответствующем загрузке материала. Использование избытка Li₂CO₃ в количестве 5 – 8 масс.% по отношению к TiO₂ приводит к образованию бинарной системы LTO–Li₂TiO₃, точно так же как и использование недостатка Li₂CO₃ по отношению к рутилу приводит к образованию бинарной системы LTO–TiO₂.

4. Сходство дифрактограмм фазы LTO и фазы Li₂TiO₃, а также малый размер частиц фазы Li₂TiO₃ позволяет многим авторам «не замечать» фазу Li₂TiO₃ в продуктах реакции, полученных гидротермальным и золь-гель методами синтеза. Однако внимательный анализ данных, полученных этими методами, показывает, что образцы содержат дополнительную фазу Li₂TiO₃, что хорошо видно на дифрактограммах, приведенных в этих работах (таблица 1.4).

5. Методом динамической дифрактометрии с использованием СИ детально изучены процессы синтеза LTO и бинарных систем *in situ*. На основании полученной информации были обнаружены отдельные стадии твердофазной реакции между Li₂CO₃ и TiO₂, а также исследовано изменение фазового состава продуктов реакции в зависимости от температуры и соотношения исходных реагентов.

6. На основании полученных данных предложена схема синтеза LTO и бинарных систем, согласно которой на первой стадии происходит формирование контакта между карбонатом лития и TiO₂. На второй стадии при температурах от 600 до 910 °С происходит взаимодействие между Li₂TiO₃ и TiO₂ с образованием слоя Li₂TiO₃, состоящего из нанокристаллических частиц. На третьей стадии в области температур от 850 до 950 °С происходит образование фазы LTO (при стехиометрическом соотношении компонентов в исходной смеси), или бинарных систем LTO–Li₂TiO₃ и LTO–TiO₂ при избытке или недостатке лития в исходной смеси, соответственно.

3.5 Электрофизические и электрохимические свойства LTO и бинарных систем

3.5.1 Результаты электрофизического исследования LTO и бинарных систем LTO–Li₂TiO₃ и LTO–TiO₂

Транспортные свойства образцов исследовали методом комплексного импеданса. Было показано, что значения импеданса хорошо воспроизводятся в циклах нагрев/охлаждение. Следовательно, электропроводность осуществляется не за счет поверхностной проводимости или метастабильных дефектов, а является равновесной характеристикой вещества.

Анализ спектров импеданса показал, что в области температур 25 - 250 °С импеданс образцов может быть описан эквивалентной схемой, представленной на рисунке 3.26.

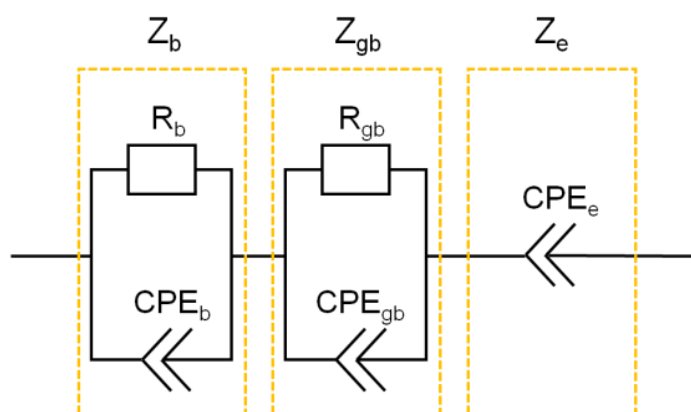


Рисунок 3.26 – Эквивалентная схема, используемая для интерпретации результатов электрических измерений

Схема включает три последовательно соединенных импеданса, относящихся к внутризеренному объему материала (объемному импедансу) Z_b , импедансу границ зерен Z_{gb} , и электродному импедансу Z_{el} . Каждый элемент схемы соответствует отдельной стадии ионного переноса или поляризации в материале. Объемный импеданс и импеданс границ зерен включают три элемента: сопротивление (R_b и R_{gb}), элемент постоянного сдвига фаз (CPE_b и CPE_{gb}) и электрическую емкость (C_b и C_{gb}). Электродный импеданс описывается элементом постоянного сдвига фаз CPE_{el} , частным случаем которого является импеданс Варбурга. Объемное сопротивление образца связано с величиной объемной проводимости, σ_b , с помощью соотношения (3.1):

$$\sigma_b = 1/R_b \cdot (d/S), \quad (3.1)$$

где S - площадь электрода и d - толщина таблетки. Значение объемной проводимости описывается уравнением Аррениуса (3.2).

$$\sigma_b = \frac{A_b}{T} \cdot \exp\left(-\frac{E_b}{kT}\right) \quad (3.2)$$

Сопротивление границ зерен R_{gb} можно представить в виде $\sigma_{gb} = 1/R_{gb} \cdot (d/S)$, где величина σ_{gb} имеет размерность проводимости и также подчиняется зависимости Аррениуса (3.3):

$$\sigma_{gb} = \frac{A_{gb}}{T} \cdot \exp\left(-\frac{E_{gb}}{kT}\right) \quad (3.3)$$

где A_b , A_{gb} и E_b , E_{gb} - значения соответствующих предэкспоненциальных множителей и энергий активации, соответственно.

Значения CPE_b , CPE_{gb} и CPE_{el} определяются выражениями:

$$CPE_b = Y_b \cdot (i\omega)^{\alpha_b} \quad (3.4)$$

$$CPE_{gb} = Y_{gb} \cdot (i\omega)^{\alpha_{gb}} \quad (3.5)$$

$$CPE_e = Y_e \cdot (i\omega)^{\alpha_e} \quad (3.6)$$

где Y_b , Y_{gb} и Y_e - константы; α_b , α_{gb} и α_e - показатели степени ($0 < \alpha_b, \alpha_{gb}, \alpha_e < 1$), а ω - угловая частота переменного тока. Эмпирически было установлено, что наиболее хорошее соответствие между теоретическими и экспериментальными данными наблюдается, если предположить, что значения CPE_b зависят от температуры в соответствии с выражением.

$$Y_{gb} = \frac{Y_{gb}}{T} \cdot \exp\left(-\frac{(1-\alpha_{gb})E_{gb}}{kT}\right) \quad (3.7)$$

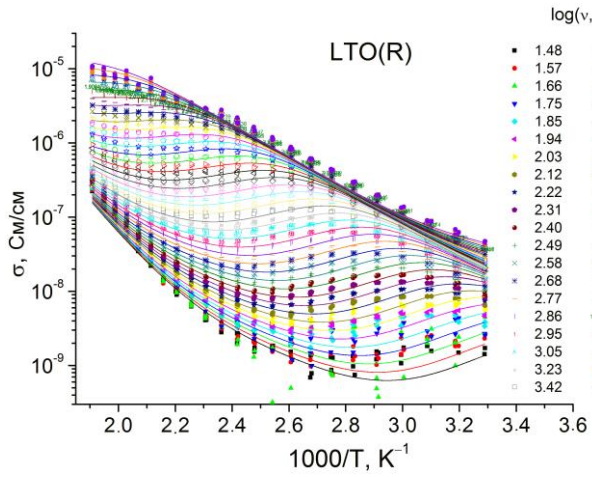
Причины существования такой зависимости остаются неясными и требуют дополнительного теоретического анализа, выходящего за рамки данного исследования. В качестве электродного импеданса было использовано выражение для импеданса Варбурга, т.е. было принято, что во всех случаях $\alpha_{el} = 0.5$.

Общая проводимость образца определяется выражением (3.8):

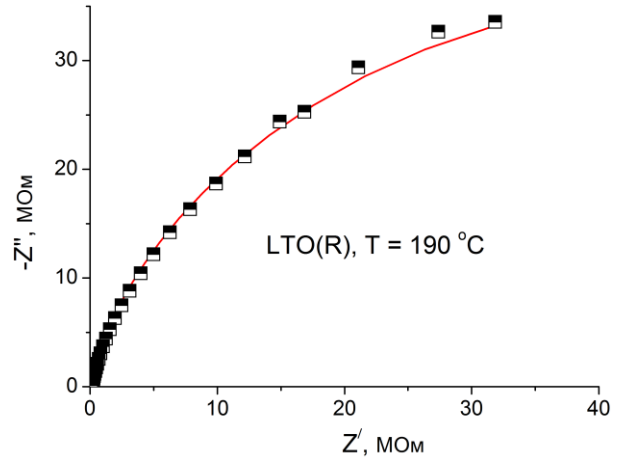
$$\sigma = (L/S) \{ [\sigma_b + j\omega\epsilon_b\epsilon_0 + Y_b(j\omega)^{\alpha_b}]^{-1} + [\sigma_{gb} + j\omega\epsilon_{gb}\epsilon_0 + Y_{gb}(j\omega)^{\alpha_{gb}}]^{-1} + Y_{el}(j\omega)^{\alpha_{el}} \}^{-1}, \quad (3.8)$$

Таким образом, для описания теоретических зависимостей проводимости (3.1 – 3.8) под экспериментальные данные в диапазоне температур от 25 до 250 °С использовали 11 независимых параметров: A_b , E_b , ϵ_b , Y_b , α_b , A_{gb} , E_{gb} , ϵ_{gb} , Y_{gb} , α_{gb} , Y_{el} . Для анализа использовали данные, полученные в широком диапазоне частот переменного тока от 1 МГц до 30 Гц при использовании от 20 до 30 температур, т.е. всего 600-900 экспериментальных точек. Обработку данных проводили с помощью программ Mathcad 11.0 и UTCMathcad 15.0.

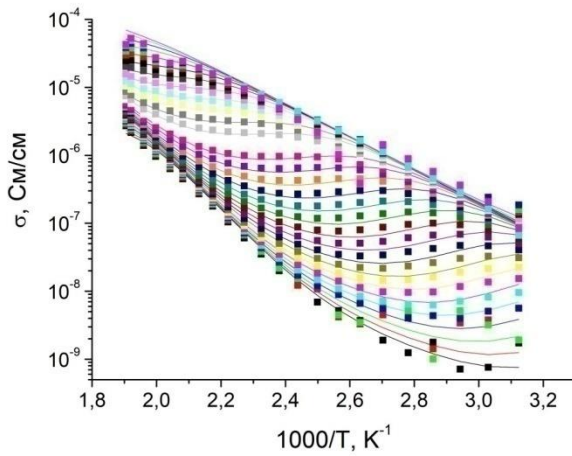
Результаты обработки данных приведены на рисунках 3.27, а, в, д, ж, и, л. На рисунках 3.27, б, г, е, з, к, м приведены годографы импеданса, полученные для различных образцов в области высоких температур, когда значения наиболее надежны.



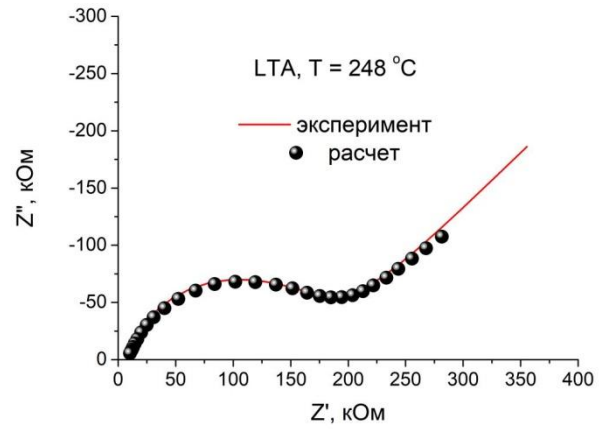
(a)



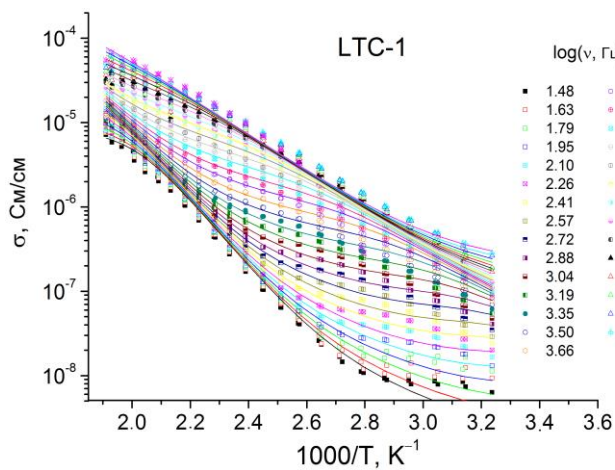
(б)



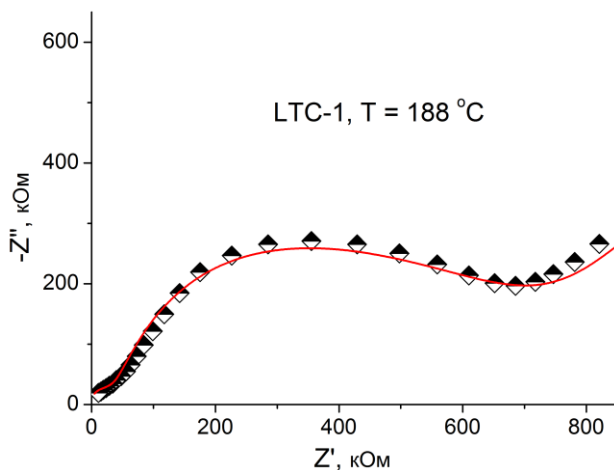
(в)



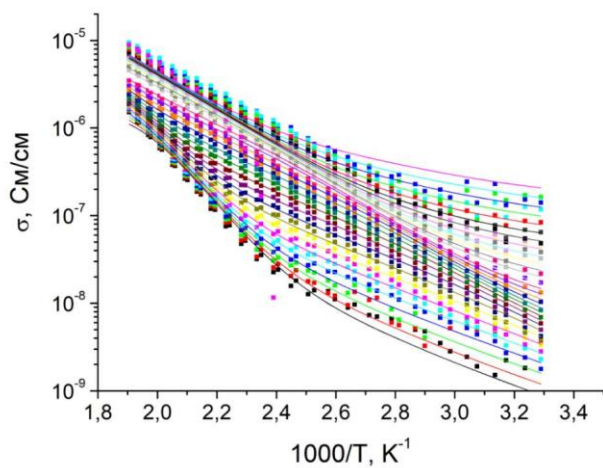
(г)



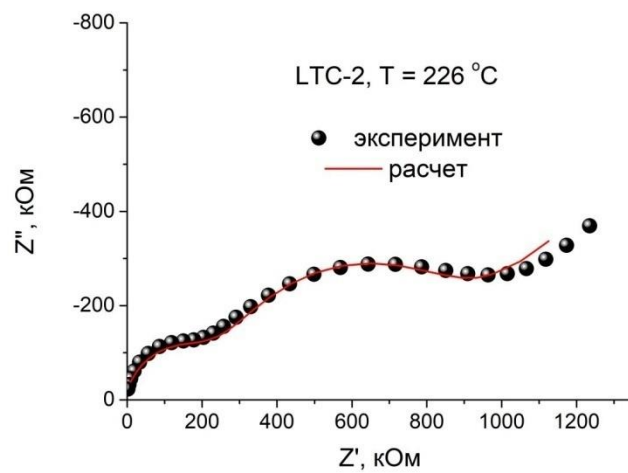
(д)



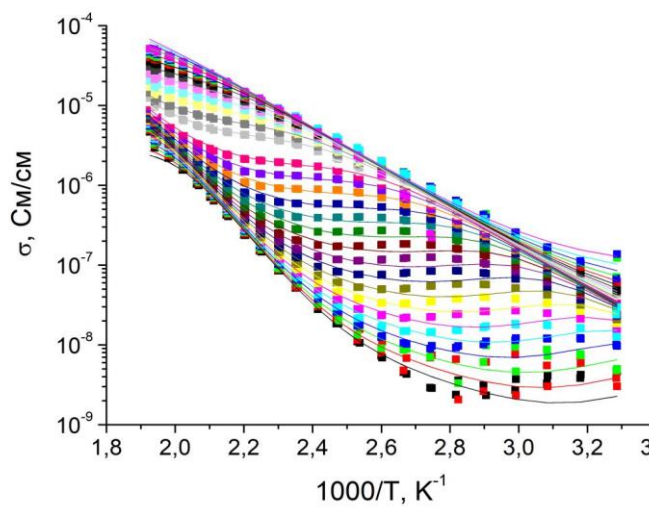
(е)



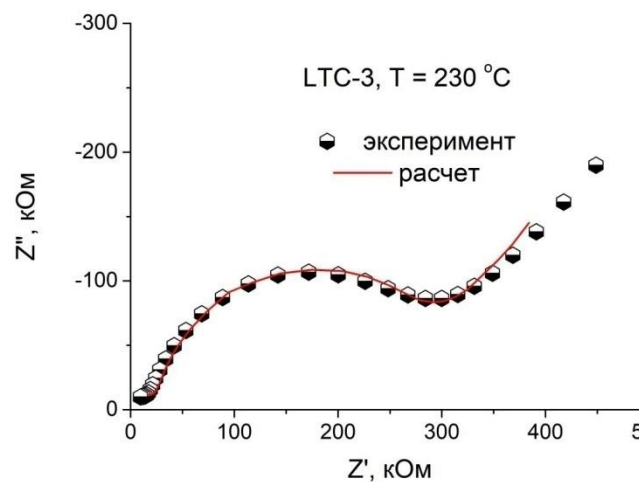
(ж)



(з)



(и)



(к)

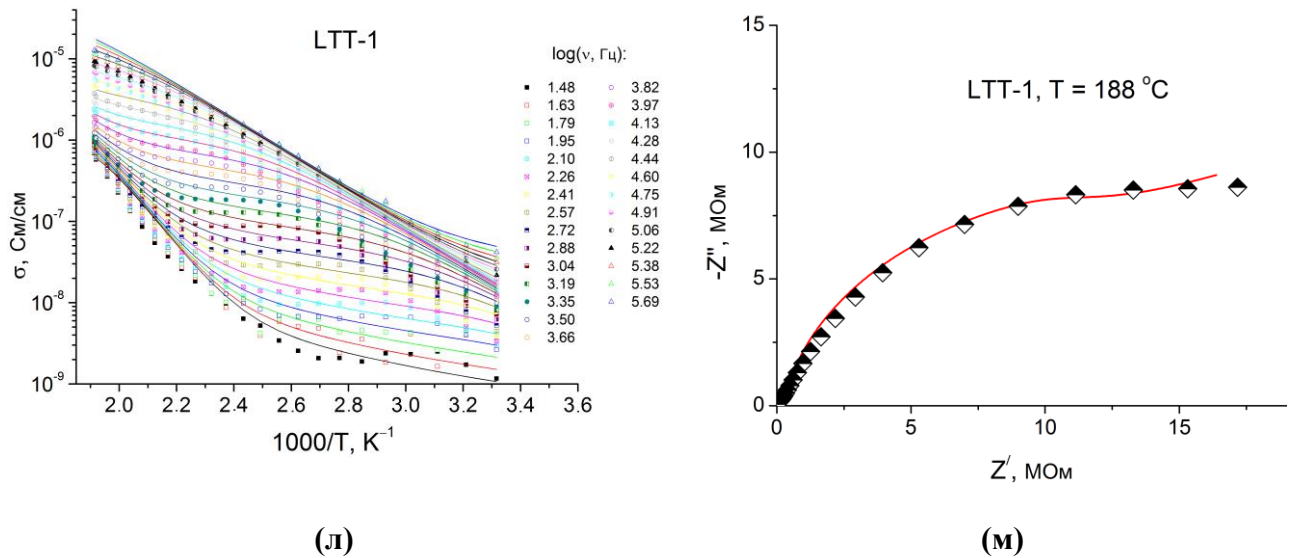


Рисунок 3.27 - Экспериментальные (точки) и теоретические зависимости (линии) действительной части проводимости, полученные для образцов LTO(R) (а), LTO(A) (б), LTC-1 (в), LTC-2 (г), LTC-3 (д), LTT-1(е). Экспериментальные (точки) и теоретические зависимости (линии) годографа импеданса, полученные обработкой данных для образцов LTO(R) (б), LTO (A)(в), LTC-1 (г), LTC-2 (д), LTC-3 (е), LTT-1 (ж)

3.5.2 Интерпретация данных эквивалентной схемы

Первый элемент схемы замещения Z_b , описывающий транспорт ионов через объем материала, характеризуется объемной проводимостью с энергией активации $E_b = 0.47 - 0.53$ эВ. Это значение энергии активации хорошо согласуется с расчетными данными, представленными в работах [45, 143]. Определенное в настоящей работе значение объемной проводимости LTO при комнатной температуре ($1,8 \cdot 10^{-8}$ См см⁻¹) находится в пределах диапазона, приводимого в литературе: от $8 \cdot 10^{-10}$ [26] до $7,6 \cdot 10^{-8}$ См см⁻¹ [28]. Низкие значения проводимости можно объяснить отсутствием вакансий в позициях 8a и межузельных ионов лития в позициях 16c структуры шпинели.

Второй элемент эквивалентной схемы, описывающий процесс переноса ионов через межзеренные границы характеризуется сопротивлением границ зерен R_{gb} с энергией активации $E_{gb} = 0.90 - 1.1$ эВ. Этот процесс лимитируется вкладом сопротивления границ зерен в общий импеданс образца. При высокой температуре наблюдается эффект электродной поляризации, описываемый CPE_e, что свидетельствует о преимущественно ионном характере проводимости.

Проводимость образца, измеренная на постоянном токе (в предположении пренебрежимо малого вклада импеданса электрода), $\sigma_{dc} = (\sigma_b^{-1} + \sigma_{gb}^{-1})^{-1}$, при низких температурах определяется величиной σ_{gb} . Эта величина, определяемая сопротивлением границ

зерен, зависит от размера частиц образцов, плотности таблетки и наличия примесей, адсорбированных на поверхности зерен. Численные значения параметров схемы замещения, полученные обработкой данных, приведены в табл. 3.8.

Таблица 3.8 – Численные значения параметров эквивалентной схемы, полученные путем обработки данных

Имп- еданс	Параметры эквивалентной схемы	Образцы						
		LTO(R)	LTO(A)	LTC-1	LTC-2	LTC-3	LTT-1	LTT-3
	$A_b, \text{См} \cdot \text{К} \cdot \text{см}^{-1}$	$7 \cdot 10^2$	$7 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^3$	$6 \cdot 10^3$	$0.5 \cdot 10^3$	$1.2 \cdot 10^3$
	E_b, eV	0.47	0.52	0.48	0.48	0.53	0.48	0.48
Z_b	$\text{СРЕ}_b, \text{См} \cdot \text{см}^{-1} \cdot (\Gamma \Pi)^{\alpha}_b$	$3 \cdot 10^{-11}$	-	$9 \cdot 10^{-10}$	$5 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-11}$	$4 \cdot 10^{-12}$	$1.5 \cdot 10^{-10}$
	α_b	0.6	-	0.5	0.4	0.6	0.65	0.5
	$A_{gb}, \text{См} \cdot \text{К} \cdot \text{см}^{-1}$	$2.0 \cdot 10^5$	$5.8 \cdot 10^7$	$5.7 \cdot 10^6$	$5.6 \cdot 10^6$	$3.3 \cdot 10^7$	$1.6 \cdot 10^6$	$3.7 \cdot 10^6$
	E_{gb}, eV	0.97	1.06	0.90	0.90	1.02	0.98	0.91
Z_{gb}	$\text{СРЕ}_{gb}, \text{См} \cdot \text{см}^{-1} \cdot (\Gamma \Pi)^{\alpha}_{gb}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$5.2 \cdot 10^{-10}$	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$2.4 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-7}$	$2.2 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-4}$
	α_{gb}	0.85	0.85	0.77	0.75	0.91	0.80	0.71
	$\text{СРЕ}_e, \text{См} \cdot \text{см}^{-1} \cdot (\Gamma \Pi)^{\alpha}_{gb}$	$4 \cdot 10^{-8}$	$2.8 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-7}$	$3.5 \cdot 10^{-7}$	$1.1 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$
Z_e	α_e	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	$\sigma_b \text{ при } 25 \text{ }^\circ\text{C}, \text{См} \cdot \text{см}^{-1}$	$3 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-8}$
	$\sigma_{dc} \text{ при } 25 \text{ }^\circ\text{C}, \text{См} \cdot \text{см}^{-1} *$	$2 \cdot 10^{-13}$	$1 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-13}$	$6 \cdot 10^{-12}$	$5 \cdot 10^{-13}$

* рассчитано по соотношению Аррениуса

Как видно из данных приведенных в таблице 3.8, 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/ Li_2TiO_3 возможно образование дополнительных точечных дефектов за счет межфазного взаимодействия, сопровождающегося переходом катионов из одной фазы в другую. Аналогичные процессы характерны для композиционных твердых электролитов [91,144].

В результате концентрация носителей заряда вблизи границы раздела увеличивается, что приводит к уменьшению сопротивления границы зерна (увеличению значений σ_{gb}) для образцов бинарной системы LTO–Li₂TiO₃ с содержанием дополнительной фазы Li₂TiO₃ (9.7 масс. %). При 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 3.28.

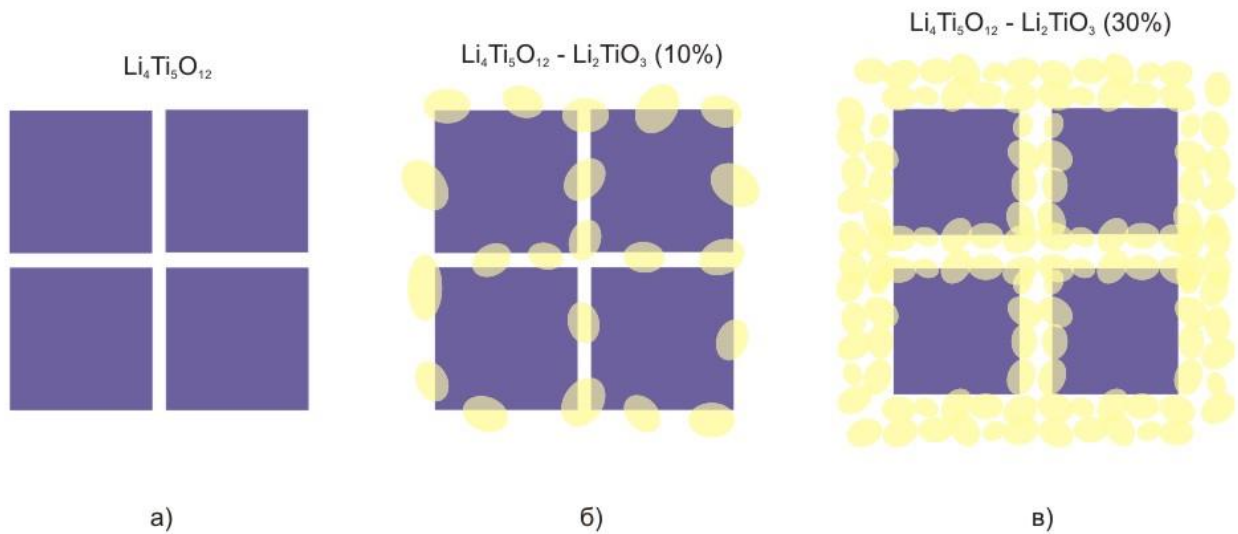


Рисунок 3.28 - Схематическое представление изменения морфологии при переходе от LTO (а) к бинарной системе LTO–Li₂TiO₃ (9.7 масс. % Li₂TiO₃) (б) и LTO–Li₂TiO₃ (29.8 масс. % Li₂TiO₃) (в). Крупные квадраты – частицы фазы LTO с блокирующими слоями вблизи границ зерен, желтые сферы – частицы фазы Li₂TiO₃

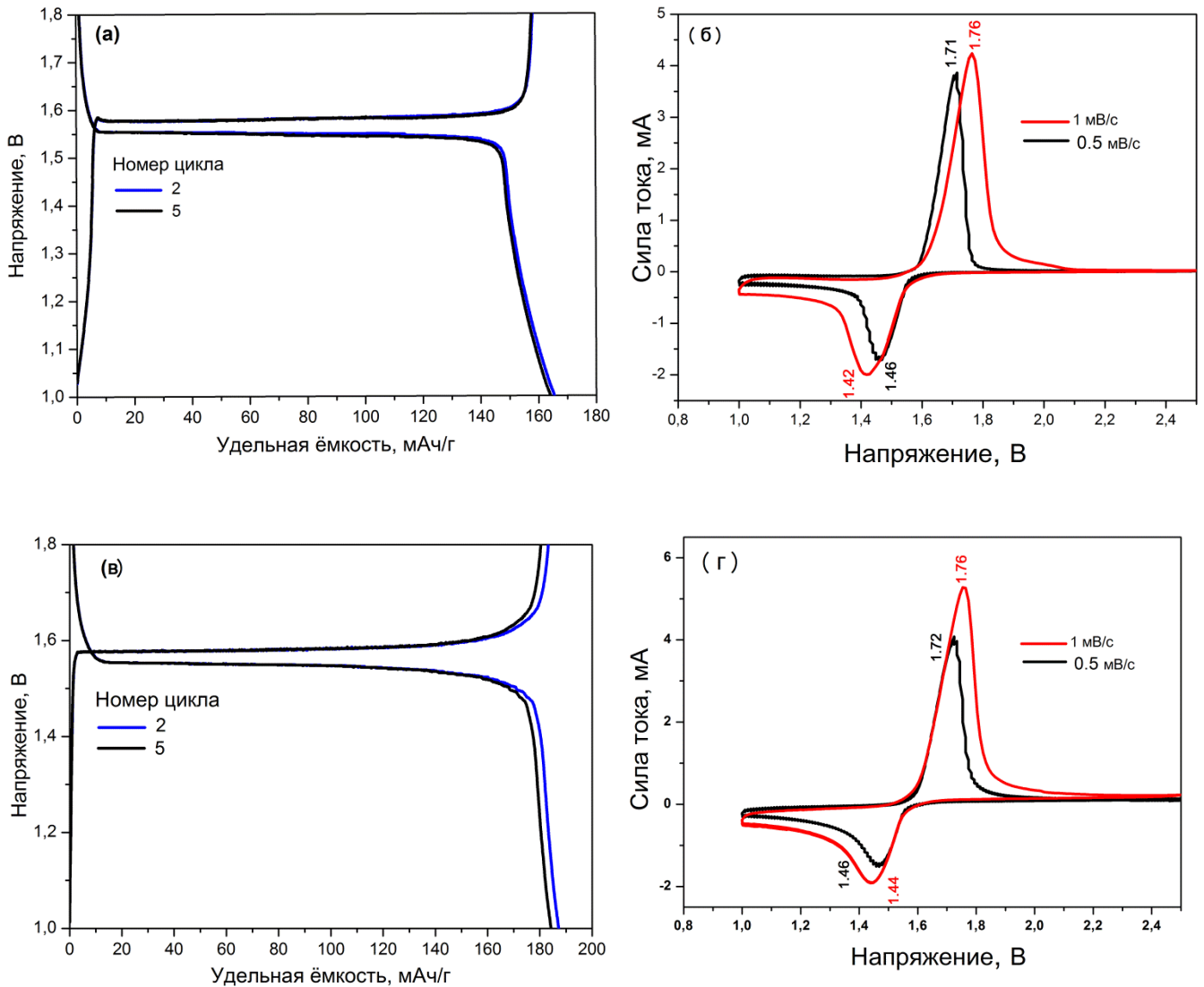
Аналогичный эффект наблюдается и в бинарной системе LTO–TiO₂, однако относительный эффект уменьшения межзеренного сопротивления в этих композитах ниже по сравнению с бинарной системой LTO–Li₂TiO₃.

Из-за относительно высокой проводимости композитов по сравнению с LTO, композитные электроды LTO/Li₂TiO₃ могут работать при более высоких режимах заряда и разряда. Кроме того, они обладают более высокой зарядной емкостью за счет влияния границ раздела фаз, благодаря которым в структуре Li₂TiO₃ появляются новые позиции, где могут разместиться катионы лития.

3.5.3 Электрохимические исследования LTO и бинарных систем LTO–Li₂TiO₃ и LTO–TiO₂

Электрохимические свойства LTO и бинарных систем LTO–Li₂TiO₃ и LTO–TiO₂ изучали в электрохимических полужелках. Для оценки электрохимических характеристик образцов исследованы гальваностатические кривые заряда-разряда, характеристики скорости и гальваностатическое циклирование в диапазоне напряжений от 1.0 до 2.5 В (отн. Li/Li⁺).

На рисунке 3.29 приведены кривые гальваностатического циклирования LTO и бинарных систем LTO–Li₂TiO₃ и LTO–TiO₂ полученные при скорости заряда/разряда 0.1 С в диапазоне напряжений 1.0 – 2.5 В, а также их вольтамперные характеристики, полученные при различных скоростях сканирования напряжения.



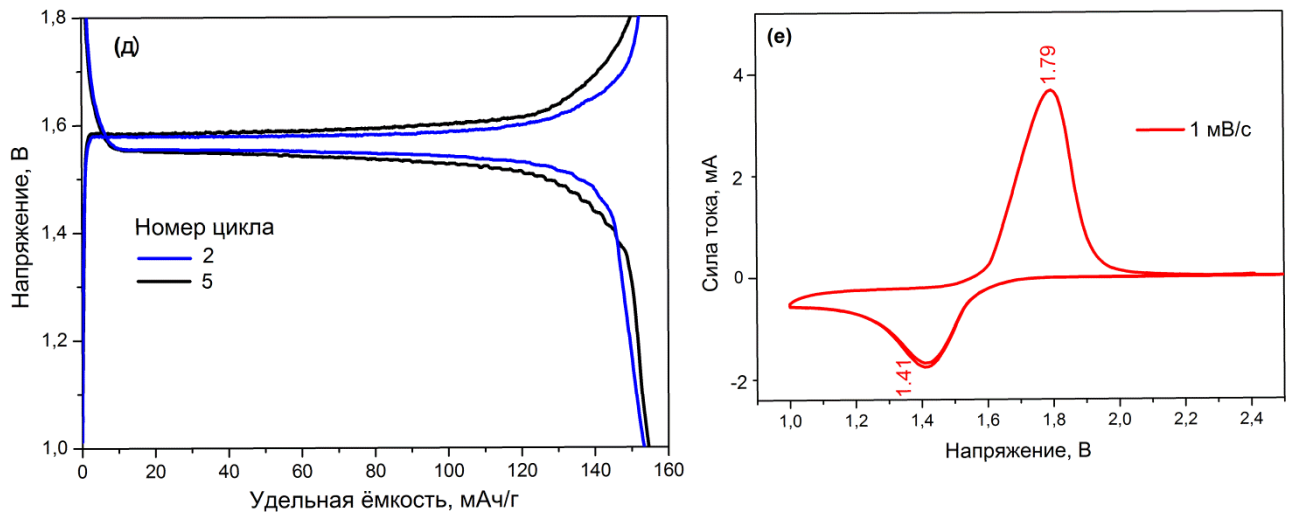
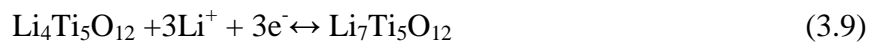


Рисунок 3.29 - Зарядно-разрядные кривые гальваностатического циклирования LTO (а), и бинарных систем LTO–Li₂TiO₃ (9.7 масс.% Li₂TiO₃) (б) и LTO–TiO₂ (11.6 масс.% TiO₂) (в), полученные при скорости заряда 0.1 С; а также вольтамперные характеристики этих образцов

Как видно из рисунка 3.29, 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 [145, 146]:



Теоретическое значение электрохимической емкости для литий титановой шпинели составляет 175 мАч/г. Экспериментальные значения среднего напряжения и удельной разрядной емкости для образца LTO, составляют 1.57 В и 166 мАч г⁻¹, соответственно (рисунок 3.29, а). Такие значения типичны для анодных материалов на основе LTO при измерении в диапазоне напряжений выше 1.0 В (отн. Li/Li⁺).

На рисунке 3.29, в представлены зарядно-разрядные профили гальваностатического циклирования для бинарной системы LTO–Li₂TiO₃ с содержанием фазы Li₂TiO₃ ~ 9.7 масс.%. Удельная ёмкость материала составила 186 мАч г⁻¹. Это превышает теоретическое значение для литий титановой шпинели 175 мАч г⁻¹. Как было указано выше, в литературном обзоре, фаза β-Li₂TiO₃ является электрохимически неактивной как в объемном, так и в наноразмерном состоянии при напряжении в диапазоне от 1.0 до 2.5 В. Однако, введение в анодный материал на основе LTO небольшого количества фазы Li₂TiO₃ положительно влияет на электрохимические свойства анодного материала, этот эффект также указывался в литературном обзоре [13, 109].

Разрядная удельная ёмкость бинарной системы LTO–TiO₂, с содержанием фазы TiO₂ ~ 11.6 масс.%, определенная по соответствующей гальваностатической кривой (рисунок 3.29, д), составила 154 мАч г⁻¹, что ниже, чем для монофазного LTO. Полученные пониженные значения удельной ёмкости согласуются с литературными данными, рассмотренными в главе 1. Диффузия Li⁺ в рутиле сильно анизотропна, коэффициент диффузии Li⁺ вдоль оси *c* составляет 10⁻⁶ см²·с⁻¹, в то время как в плоскости *ab* только 10⁻¹⁵ см²·с⁻¹ [85]. Следовательно, перенос ионов лития в *ab*-плоскостях является очень медленным, что не позволяет ионам Li⁺ перемещаться по термодинамически выгодным октаэдрическим позициям и ограничивается переносом Li в *c*-каналах. Поэтому использование TiO₂ в качестве дополнительной фазы для улучшения электрохимических характеристик электродного материала возможно только в наноструктурированном состоянии. Размеры частиц рутила, входящего в состав бинарной системы LTO–TiO₂, составляют порядка 0.3 мкм, поэтому рутил является объемной кристаллической фазой, в которой может содержаться лишь незначительное количество лития (< 0.1 Li на единицу TiO₂).

На циклических вольтамперограммах свежеприготовленных образцов LTO и бинарных систем LTO–Li₂TiO₃ и LTO–TiO₂, рисунок 3.29, б, з, е, кроме пиков восстановления и окисления, отражающих внедрение ионов Li⁺ в активные материалы и извлечение из них, соответственно, не обнаружено. Нет характерных окислительно-восстановительных пиков, связанных с процессами, протекающими в чистых фазах Li₂TiO₃ или TiO₂, что согласуется с кривыми гальваностатического разряда-заряда, демонстрирующими одно потенциальное плато, характерное для LTO. Хотя исследования фазового состава методом рентгеновской дифракции и подтверждают наличие примесей фаз β-Li₂TiO₃ или TiO₂, электрохимические тесты не выявили их соответствующего вклада. При скорости сканирования 1 мВ ·с⁻¹ пики восстановления LTO и бинарных систем LTO–Li₂TiO₃ и LTO–TiO₂ расположены при 1.42 В, 1.44 В и 1.41 В, соответственно. Соответствующие пики окисления LTO и бинарных систем LTO–Li₂TiO₃ и LTO–TiO₂ расположены при 1.76 В, 1.76 В и 1.79 В, соответственно. Для всех образцов не обнаружено явной поляризации при низкой скорости сканирования. Два пика смещаются в противоположном направлении с увеличением скорости сканирования, что означает, что электрохимическая поляризация увеличивается. Наименьшая поляризация наблюдается для образца LTO–Li₂TiO₃ (9.7 масс.% Li₂TiO₃), что указывает на минимальные значения поляризации и улучшенную способность сохранять емкость при высоких токах.

Проведено исследование образцов LTC-3 и НМ-05 с большим содержанием дополнительной фазы Li₂TiO₃, полученных твердофазным и гидротермальным методами синтеза, соответственно. Содержание фазы β-Li₂TiO₃ в этих образцах, определенное с помощью

метода Ритвельда, составило 29 и 56 масс.%, соответственно. На рисунке 3.30 показаны профили гальваностатического циклирования этих образцов.

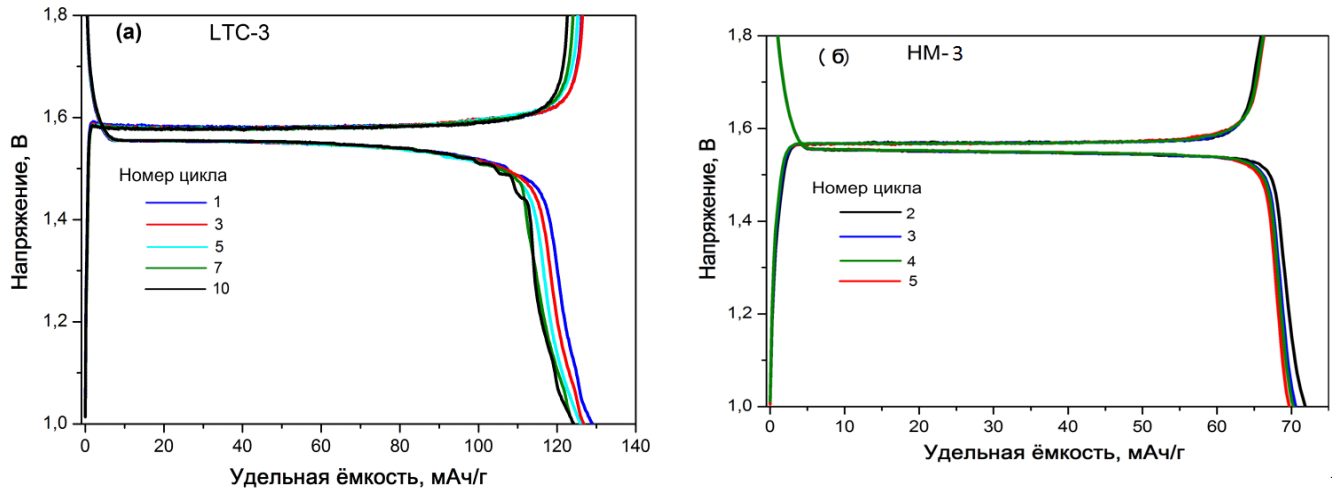


Рисунок 3.33 – Зарядно-разрядные кривые гальваностатического циклирования бинарных систем LTC-3 (содержание Li_2TiO_3 29 масс. %) (а), и NM-3 (содержание Li_2TiO_3 56 масс.%) (б)

На рисунке 3.30, а представлены профили кривых гальваностатического циклирования для бинарной системы LTO– Li_2TiO_3 (содержание Li_2TiO_3 29 масс. %). Разрядная удельная ёмкость образца, определенная по соответствующей гальваностатической кривой, составила 129 mAh g^{-1} , что гораздо ниже, чем ёмкость монофазного LTO. Ещё более низкие значения разрядной удельной ёмкости были получены для образца NM-3, который является бинарной системой LTO– Li_2TiO_3 (содержание Li_2TiO_3 56 масс. %) полученная гидротермальным путем (рисунок 3.3, б), удельная ёмкость, определенная по соответствующей гальваностатической кривой, составила 70 mAh g^{-1} . Основным показателем такого снижения удельной ёмкости является высокое содержание электрохимически неактивной фазы $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ отсюда ни кристалличность, ни морфология, ни размер частиц образца уже не оказывают существенного влияния на ёмкостные показатели. Таким образом, для получения электродного материала с требуемыми рабочими характеристиками необходимо: иметь возможность контролировать содержание дополнительных фаз, особенно если электрохимический характер этих фаз неоднозначен, найти оптимальное соотношение между морфологией и кристалличностью по отношению к общему процессу диффузии.

На рисунке 3.31 приведены кривые гальваностатического циклирования образцов LTO, LTC-1 (содержание Li_2TiO_3 9.7 масс. %), LTT-1 (содержание TiO_2 11.6 масс. %), полученные в

области потенциалов 1.0-2.5 В (отн. Li^+/Li) в течение 2-го цикла при разных скоростях (плотностях тока), и соответствующие им кривые дифференциальной ёмкости.

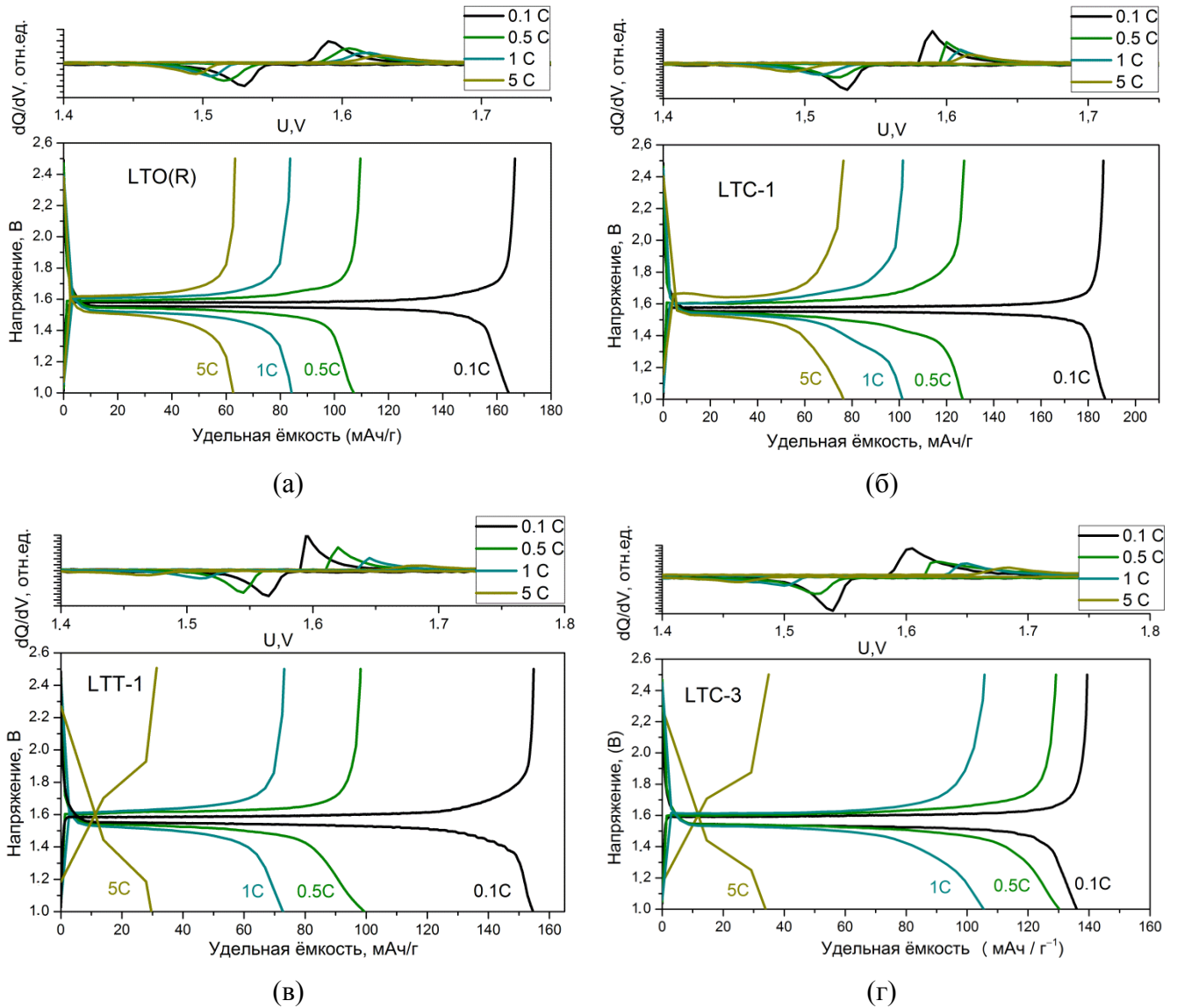


Рисунок 3.31 – Зарядно-разрядные кривые гальваностатического циклирования и вольтамперные кривые 2-х циклов для образцов LTO(*а*), LTC-1(содержание Li_2TiO_3 9.7 масс. %) (*б*), LTT-1(содержание TiO_2 11.6 масс. %)(*в*)

Полученные образцы показали стабильность при циклировании, однако удельная ёмкость для бинарной системы с дополнительной фазой TiO_2 при высоких скоростях заметно снижается, что крайне неблагоприятно для электродных материалов.

На рисунке 3.32 показана зависимость удельной ёмкости от количества циклов для всех образцов с различным содержанием дополнительной фазы. Хорошо видно, что в зависимости

от содержания фазы $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$, независимо от способа получения, меняются и удельная ёмкость и характеристики циклирования.

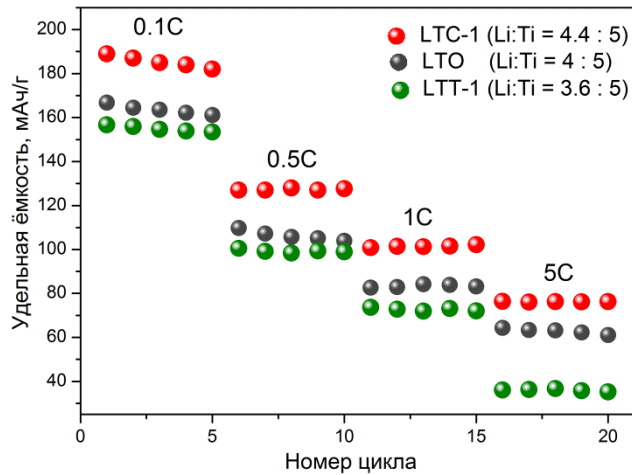


Рисунок 3.32 – Графики зависимости удельной ёмкости от номера цикла

Теоретическое значение зарядно-разрядной емкости двухфазного композита может быть получено для случая, когда электрохимическая реакция протекает независимо для каждого компонента. Для расчета теоретических значений емкости композитов можно использовать правило аддитивности, согласно которому удельная емкость, отнесенная к массе композита, Q_{th} , определяется линейной зависимостью уравнение (3.10):

$$Q_{th} = (1-w)Q_1^0 + wQ_2^0 \quad (3.10)$$

где w — массовая доля примесной фазы, Q_1^0 и Q_2^0 — значения теоретической емкости индивидуального соединения LTO и гетерогенной примеси, соответственно, в исследуемом диапазоне потенциалов.

Выбор правильных значений теоретической емкости Q_1^0 и Q_2^0 зависит от значений диапазона напряжения, в котором получают кривые заряда-разряда. При работе в более широком диапазоне напряжений (ниже 1 В отн. Li^+/Li) разрядные кривые для монофазного LTO показывают дополнительное плато при 0.5 В, что приводит к более высоким значениям теоретической емкости. В настоящей работе мы не расширяем диапазон потенциалов за пределы напряжений ниже 1.0 В (отн. Li^+/Li), поэтому в качестве теоретического значения Q_1^0 было принято значение $175 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$. На зарядно-разрядных кривых гальваностатического циклирования соединения Li_2TiO_3 также наблюдается широкое плато в области напряжений 0.5–0.2 В (относительно Li^+/Li), которое наблюдается в наноструктурированных образцах и характеризуется значением теоретической емкости 170 - 200 $\text{мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ [69]. Однако в области напряжений выше 1.0 В (отн. Li^+/Li), используемых в настоящей работе, экспериментальные значения удельной емкости Li_2TiO_3 , полученные при малых скоростях заряда/разряда, не

превышают $15 \text{ мА}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ [95, 111]. Это предполагает, что чистый Li_2TiO_3 должен быть электрохимически инертным материалом. Что касается TiO_2 , известно, что в обычном кристаллическом состоянии TiO_2 интеркалирует лишь небольшое количество Li . Теоретическое значение емкости рутила TiO_2 не превышает $15 \text{ мА}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ [85, 86, 87], что близко к соответствующему значению для Li_2TiO_3 . Поэтому в дальнейших расчетах принималось, что теоретическое значение удельной емкости гетерогенной примеси как для Li_2TiO_3 , так и для TiO_2 примерно равно $Q_2^0 = 15 \text{ мА}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$. На рис. 3.33 показано изменение емкости в зависимости от массовой доли добавок в бинарных системах $\text{LTO-Li}_2\text{TiO}_3$ и LTO-TiO_2 по сравнению с теоретической зависимостью (3.10). Как видно, емкость бинарных систем должна монотонно уменьшаться с увеличением концентрации добавки Li_2TiO_3 или TiO_2 . Тем не менее, при низких концентрациях Li_2TiO_3 (до 10 масс. %) емкость бинарной системы $\text{LTO-Li}_2\text{TiO}_3$ заметно возрастает, достигая значения $186 \text{ мА}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$, что превышает теоретическое значение емкости монофазного LTO ($175 \text{ мА}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$). При дальнейшем увеличении концентрации добавки Li_2TiO_3 емкость композитов $\text{LTO-Li}_2\text{TiO}_3$ снижается до значений, ожидаемых из уравнения (3.10). В отличие от бинарной системы $\text{LTO-Li}_2\text{TiO}_3$ разрядная емкость бинарной системы LTO-TiO_2 монотонно снижается с ростом концентрации TiO_2 , что хорошо согласуется с теоретической зависимостью (3.10).

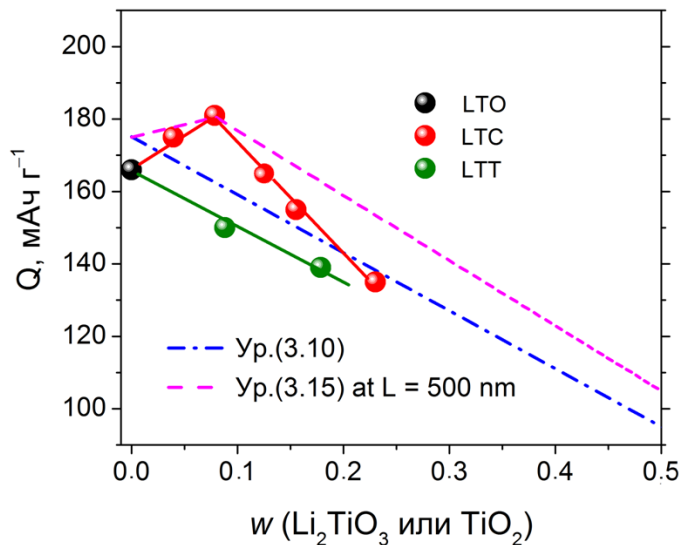


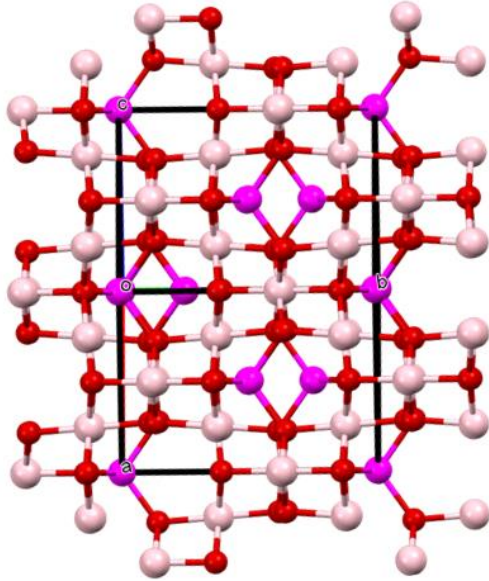
Рисунок 3.33 -Изменение разрядной емкости в зависимости от массовой доли добавки в бинарных системах $\text{LTO-Li}_2\text{TiO}_3$ (LTC) и LTO-TiO_2 (LTT). Точки и сплошные линии – экспериментальные значения, полученные при скорости разряда 0.1 С в настоящей работе (черные, красные и зеленые шары – значения удельной ёмкости для LTO, LTC и LTT, соответственно). Пунктирная линия (синяя) соответствует теоретической зависимости, полученной с помощью уравнения (3.10)

Таким образом, простая аддитивная модель (уравнение (3.10)) не позволяет объяснить наличие максимума емкости на рис. 3.33. Поэтому для объяснения наблюдаемого эффекта необходимо предположить, что наряду с объемным вкладом каждого компонента, имеется существенное влияние межзеренных границ (интерфейсов) в общую емкость материала.

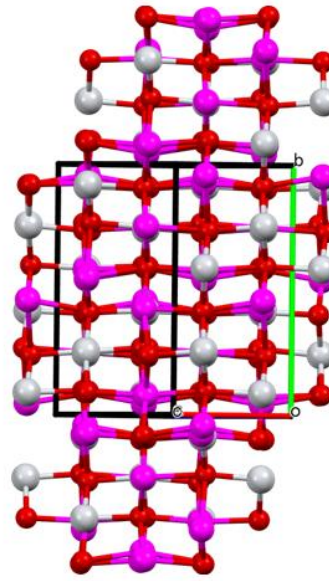
3.5.4 Роль интерфейса

Эффект повышения удельной ёмкости, описываемый в работах [13, 110], полностью подтверждается нашими данными [160]. Этот эффект характерен только для системы LTO– Li_2TiO_3 . Объясняем этот эффект дополнительным вкладом межфазных границ LTO/ Li_2TiO_3 , которые обеспечивают дополнительные места для внедрения катионов лития при электрохимическом циклировании. Этот эффект обусловлен межфазным взаимодействием между LTO и $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$, происходящим за счет образования когерентных интерфейсов между структурно близкими фазами как показано на рисунке 3.35. Несмотря на отличие симметрии и значений параметров элементарных ячеек (рис. 3.34), кристаллические структуры LTO и Li_2TiO_3 являются близкими, что хорошо видно на рисунке 3.35, на котором приведено сравнение структур Li_2TiO_3 и LTO, ориентированных параллельно плоскостям симметрии (100) и (110), соответственно. В связи с этим, образование LTO из Li_2TiO_3 , вероятно, протекает по эпитаксиальному или топотаксиальному механизму, когда имеется структурное соответствие кристаллических решеток реагента и продукта реакции [150]. При этом кристаллическая решетка фазы продукта $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ контактирует с кристаллической решеткой исходной фазы Li_2TiO_3 когерентными интерфейсами, образованными кристаллографическими плоскостями, обеспечивающими минимальное несоответствие параметров структуры. Пример одной из возможных структур интерфейса приведен на рисунке 3.35.

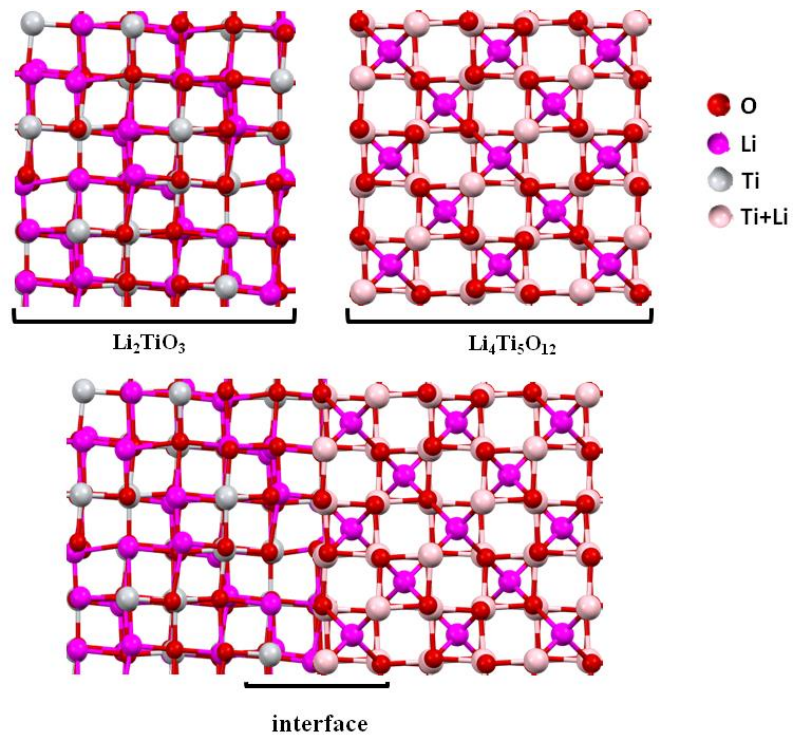
Структура LTO



кубическая сингония (нр.гр. $Fd-3m$)
 $a=8.3588(0) \text{ \AA}$
 $V=584.02(0) \text{ \AA}^3$
 $Z=8$

Структура Li_2TiO_3 

моноклинная сингония (нр.гр. $C2/c$)
 $a=5.041(2) \text{ \AA}$
 $b=8.806(2) \text{ \AA}$
 $c=9.727(2) \text{ \AA}$
 $\beta=100.01(5)^\circ$
 $V=425.22(376) \text{ \AA}^3$
 $Z=8$

Рисунок 3.34 - Структурные характеристики элементарной ячейки LTO и Li_2TiO_3 Рисунок 3.35 - Схема одного из возможных вариантов интерфейса $\text{Li}_2\text{TiO}_3/\text{LTO}$.

Согласно данным сканирующей электронной микроскопии, бинарная система LTO–Li₂TiO₃ состоит из относительно крупных частиц LTO, окруженных слоем мелких частиц Li₂TiO₃. Для более детального изучения морфологии композиты были исследованы с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Полученные результаты для LTO–Li₂TiO₃ показаны на рисунке 3.36. По данным карты пространственного распределения элементов (рисунок 3.36, *a*) частицы LTO–Li₂TiO₃ состоят из агрегатов общим размером около 5 мкм, состоящих из отдельных частиц с размерами 1 – 2 мкм, покрытых субмикронным слоем фазы с отличным содержанием элементов. Пространственное распределение элементов в кристаллитах показывает, что крупные кристаллиты, обогащенные титаном, относятся к фазе LTO, на поверхности которой находятся более мелкие области другой фазы. Поскольку эта фаза обогащена кислородом, она может быть идентифицирована как соединение Li₂TiO₃. Такое пространственное расположение фаз полностью согласуется со схемой процесса синтеза, предложенной в подразделе 3.3.

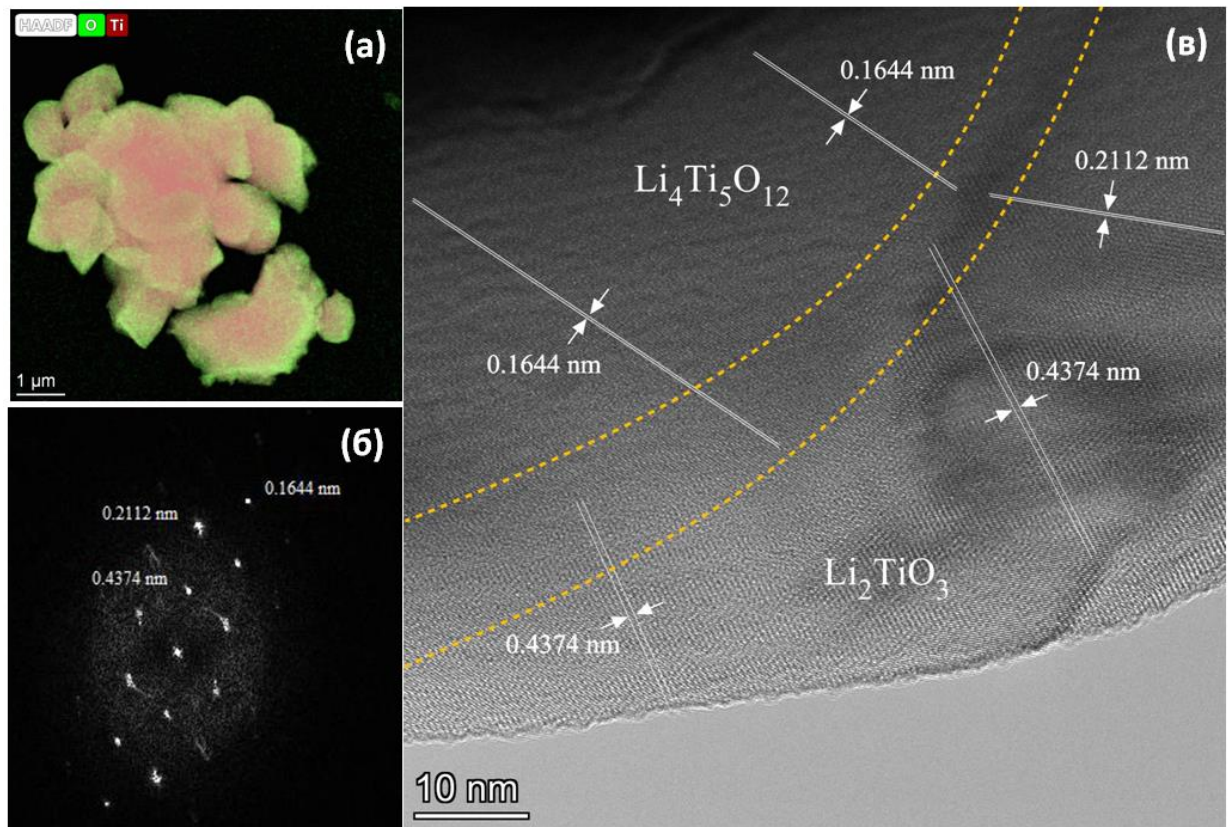


Рисунок 3.36 – Фотографии ПЭМ бинарной системы LTO–Li₂TiO₃: карты распределения элементов Ti и O на частице (*a*), картина электронной дифракции данной области в LTO–Li₂TiO₃ (*б*), ПЭМ ВР полученные из приповерхностной области одной из частиц (*в*)

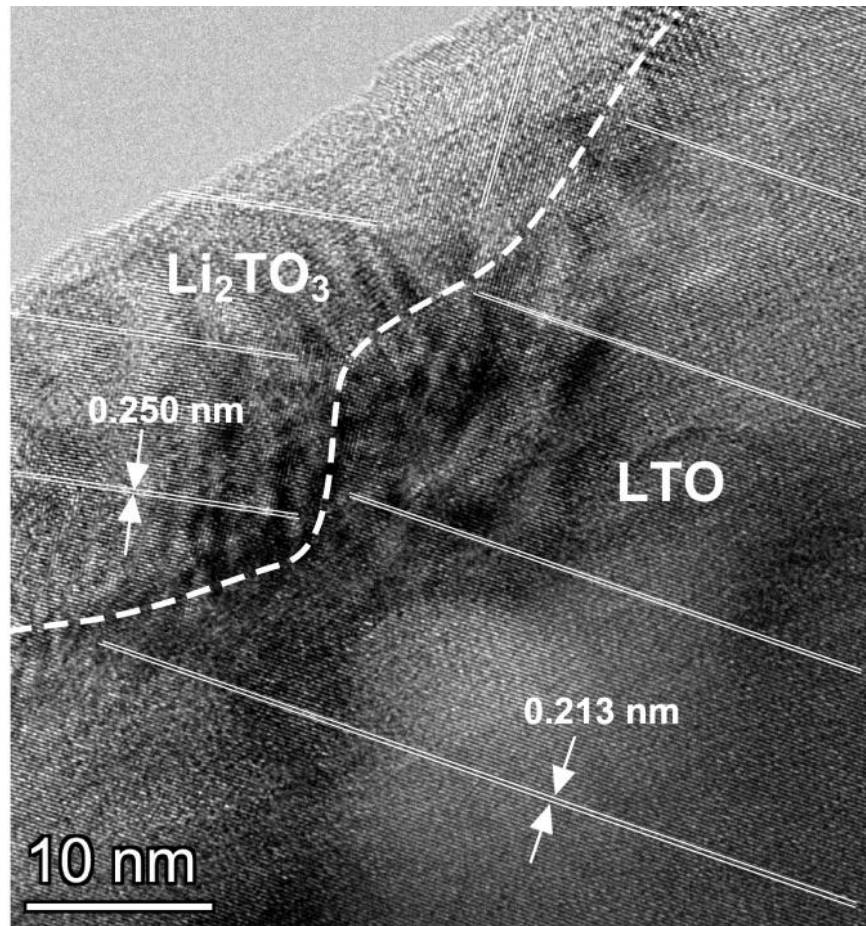


Рисунок 3.37 - ПЭМ ВР полученные из приповерхностной области одной из частиц бинарной системы LTO-Li₂TiO₃. Установленные кристаллографические плоскости соответствуют плоскостям (400) LTO и (-133) и (200) Li₂TiO₃

Различить фазы LTO и β -Li₂TiO₃ на фотографиях высокого разрешения, полученных методами ПЭМ ВР и электронной дифракции, очень сложно из-за сходства значений межплоскостных расстояний кристаллографической плоскости (111) решетки LTO и межплоскостного расстояния кристаллографической плоскости (002) решетки Li₂TiO₃, которые составляют 4.83 и 4.80 нм соответственно. Кроме того, более крупные частицы LTO в композите покрыты тонким слоем фазы Li₂TiO₃, поэтому трудно определить границу раздела в перпендикулярном направлении. Тем не менее, на дифрактограмме композита (рисунок 3.36, б) обнаруживаются рефлексы двух фаз: дифракционные пятна D1 и D2, соответствующие кристаллографическим плоскостям (110) и (-133) фазы Li₂TiO₃, соответственно, и дифракционное пятно D3 относящееся к кристаллографической плоскости (511) фазы LTO. Светящиеся яркие дифракционные пятна на дифрактограммах указывают на хорошую кристалличность фаз. Детальный анализ ПЭМ-изображения, полученного на той же области частицы (рис. 3.36, в), показывает 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.

Таким образом, наличие двух фаз LTO и Li_2TiO_3 в бинарной системе LTO- Li_2TiO_3 подтверждается результатами, полученными с помощью ПЭМ ВР. Во всех случаях фазовые границы размыты, что, учитывая близость кристаллических структур, позволяет предположить, что они когерентны. Можно также предположить, что происходит перераспределение катионов лития между соседними фазами вблизи границы раздела, т.е. частичный переход катионов лития из фазы Li_2TiO_3 в фазу LTO. Подобные процессы ранее наблюдались в катодных материалах, т.е. $\text{Li}_2\text{TiO}_3\text{-LiMO}_2$ ($M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$) при гомогенном легировании [151, 152]. Возможно, повышенные значения емкости связаны с наличием литиевых вакансий в структуре Li_2TiO_3 в области контакта фаз, что приводит к появлению электрохимической активности этой фазы [153]. Композиты LTC имеют большое количество интерфейсов LTO/ Li_2TiO_3 , что может благоприятно сказаться на электрохимических характеристиках материала.

В отличие от композитов LTC композит LTT состоит из фаз LTO и TiO_2 , которые обладают существенно различающимися кристаллическими структурами.

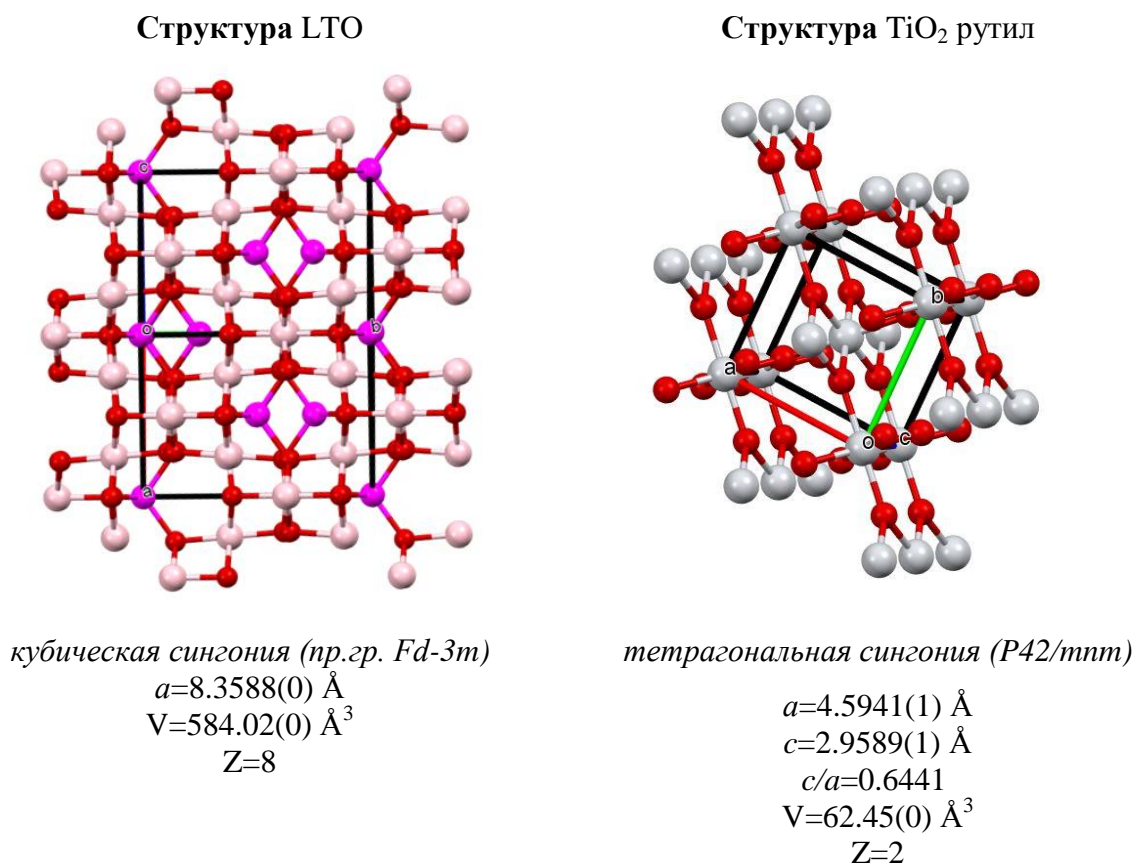


Рисунок 3.38 - Структурные характеристики элементарной ячейки LTO и Li_2TiO_3

Несмотря на то, что можно найти плоскости, которые могут в принципе образовать относительно плотную межфазную границу между LTO и TiO_2 (в литературном обзоре были приведены такие данные), но, по-видимому, вследствие низкой энергии адгезии между фазами, такие плоскости не образуются, что подтверждается данными электронно-микроскопических исследований. На рис. 3.39 показаны фотографии ПЭМ образца LTO- TiO_2 . Бинарная система LTO- TiO_2 состоит из агрегированных частиц микронного размера.

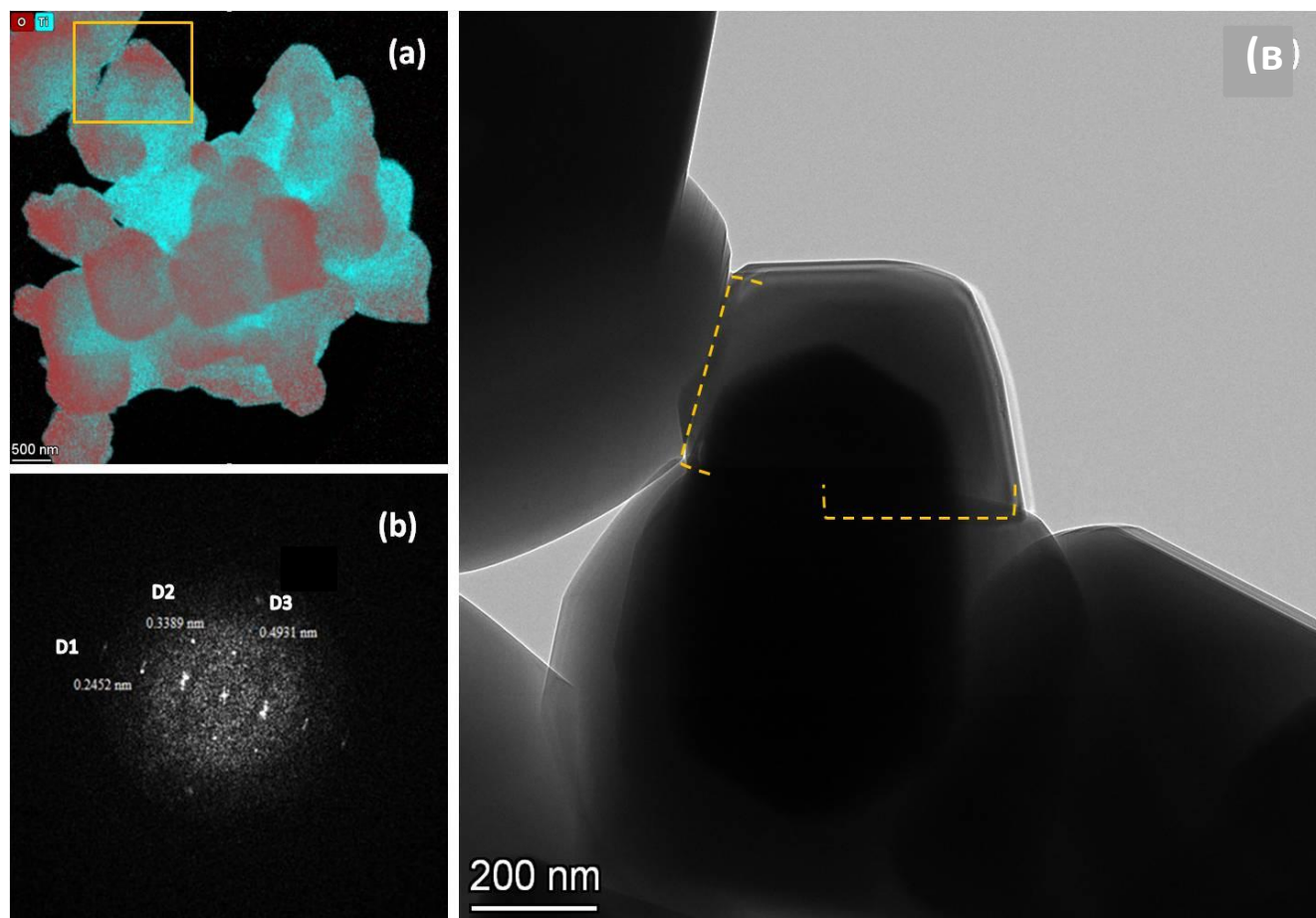


Рисунок 3.39 – Фотографии ПЭМ бинарной системы LTO- TiO_2 : карты распределения элементов Ti и O на частице (а), картина электронной дифракции данной области в LTO- TiO_2 (б), ПЭМ ВР полученные из приповерхностной области одной из частиц (в)

Анализ фотографий с картами распределения элементов для частиц LTO- TiO_2 (рисунок 3.39, а) показывает, что на поверхности частиц преобладают кристаллиты обогащенной кислородом фазы. Такой фазой в бинарной системе LTO- TiO_2 является LTO, что вполне согласуется с предложенной в разделе 3.3 схемой синтеза (рисунок 3.7), согласно которой при недостатке карбоната лития в исходной смеси частицы фазы LTO локализируются на поверхности

непрореагировавшей фазы TiO_2 . На электронной дифрактограмме частиц композита (рисунок 3.39, б) можно выделить две фазы с дифракционными пятнами D1 и D2, соответствующими кристаллографическим плоскостям фазы TiO_2 (200) и (110), соответственно, и дифракционным пятном D3, который относится к кристаллографической плоскости (511) фазы LTO. Изображение областей раздела LTO/ TiO_2 между двумя соседними кристаллитами представлено на рисунке 3.39, в. Предлагаемое расположение интерфейсов показано пунктирной линией. Из-за большого размера кристаллитов не удалось получить картину границы раздела при большем увеличении. Тем не менее, большое значение кажущегося контактного угла указывает на относительно слабую адгезию между фазами.

Таким образом, эффект повышения удельной ёмкости характерный только для бинарной системы LTO- Li_2TiO_3 можно объяснить резким увеличением парциальной емкости Li_2TiO_3 в композите, что обусловлено интерфейсным взаимодействием между фазами Li_2TiO_3 и LTO и приводит к образованию когерентных интерфейсов (за счет структурного подобия) и появлению электрохимической активности Li_2TiO_3 в композите. Размер ОКР зерен LTO и Li_2TiO_3 , определенный с помощью полнопрофильного анализа Ритвельда, составляет 500 и 80 нм соответственно, крупные частицы LTO окружены более мелкими зёрнами Li_2TiO_3 .

Предположим, что композит состоит из кубических частиц LTO размером L , покрытых слоем второй фазы Li_2TiO_3 толщиной l , как показано на рисунке 3.40. Вблизи границ раздела LTO/ Li_2TiO_3 находится слой электрохимически активной фазы Li_2TiO_3 , имеющая более высокую удельную емкость с характерной толщиной λ . В таком приближении объемная доля Li_2TiO_3 монотонно возрастает с увеличением толщины фазы Li_2TiO_3 . При малой концентрации Li_2TiO_3 (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 Li_2TiO_3 остается электрохимически активной.

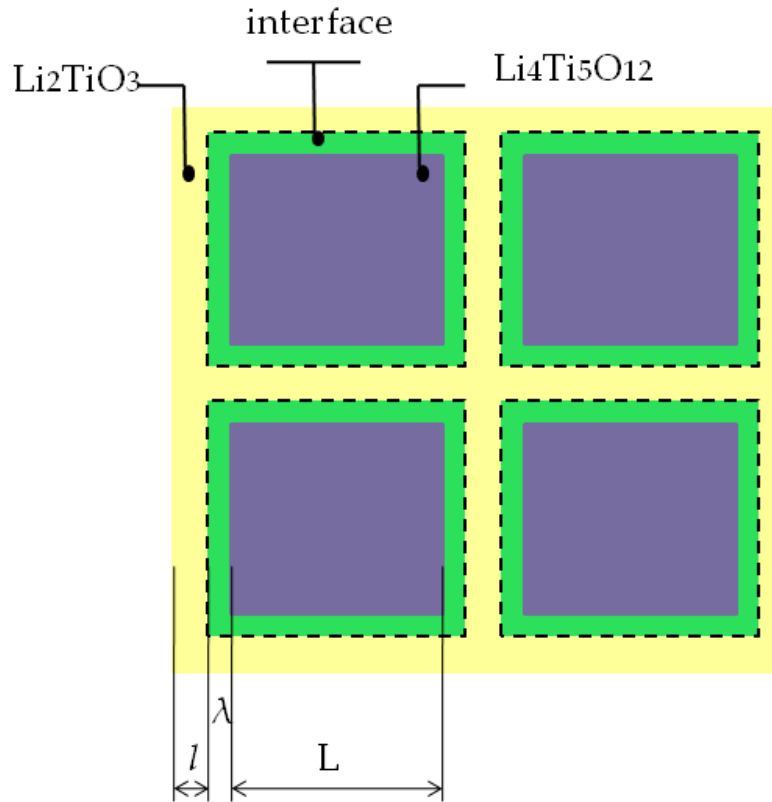


Рисунок 3.40 - Упрощенная модель бинарной системы LTO- Li_2TiO_3 .

Тогда можно оценить объемные доли LTO, Li_2TiO_3 и межфазной фазы Li_2TiO_3 f_1 , f_2 и f_s , соответственно, используя безразмерные параметры $\alpha = l/L$ и $\beta = \lambda/L$ следующим образом:

$$f_1 = \left(1 - \frac{2\alpha}{1+2\alpha}\right)^3 \quad (3.11)$$

$$f_2 = 1 - \left(1 - \frac{2\alpha}{1+2\alpha}\right)^3 \quad (3.12)$$

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

$$f_s = \left(\frac{1+2\beta}{1+2\alpha}\right)^3 - \left(\frac{1}{1+2\alpha}\right)^3 \text{ (при } \alpha > \beta) \quad (3.13).$$

Варьируя толщину фазы Li_2TiO_3 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.

$$w_1 = \frac{\rho_1 f_1}{\rho_1 f_1 + \rho_2 f_2}; \quad w_2 = \frac{\rho_2 f_2}{\rho_1 f_1 + \rho_2 f_2}; \quad w_s = \frac{\rho_2 f_s}{\rho_1 f_1 + \rho_2 f_2} \quad (3.14)$$

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:

$$Q_{th} = (1-w)Q_1^0 + (w-w_s)Q_2^0 + w_sQ_s^0 \quad (3.15)$$

где Q_s^0 — теоретическое значение для чистой межфазной фазы Li_2TiO_3 . Уравнение (3.15) отличается от уравнения (3.10) наличием дополнительного члена $w_sQ_s^0$, соответствующего вкладу границ раздела (формально рассматриваемых как интерфейсная фаза) в общую емкость материала. В первом приближении в качестве верхнего предела для значения Q_s^0 можно предположить, что при заряде/разряде эта интерфейсная фаза Li_2TiO_3 может переходить в предельный состав Li_3TiO_3 , соответствующий удельной зарядно-разрядной емкости $220 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$, оставаясь электрохимически неактивным вне области интерфейса. Из значений $L = 500 \text{ nm}$ или 60 nm $\rho_1 = 3,4 \text{ г см}^{-3}$; $\rho_2 = 4,0 \text{ г см}^{-3}$ и принимая $\lambda = 6 \text{ nm}$ и $Q_s^0 = 244 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$, можно получить теоретические зависимости $Q_{th} = f(w)$, уравнение (3.15), для LTC-композитов с максимумами, качественно описывающими экспериментальные значения. Видно, что при малых концентрациях как теоретические, так и экспериментальные данные превышают значения, предсказываемые уравнением (3.10) и соответствующие верхнему пределу емкости для обычной смеси компонентов. Уменьшение размера зерна LTO должно приводить к увеличению емкости и смещению максимума емкости в сторону большей концентрации Li_2TiO_3 в композитах. Такая тенденция действительно наблюдается для композитов, полученных ранее методом электроспиннинга с размером зерна LTO 60 nm [13]. В целом модель обеспечивает достаточно хорошее соответствие при низких концентрациях Li_2TiO_3 , тогда как при высоких экспериментальные значения емкости снижаются, возможно, из-за диффузионных ограничений.

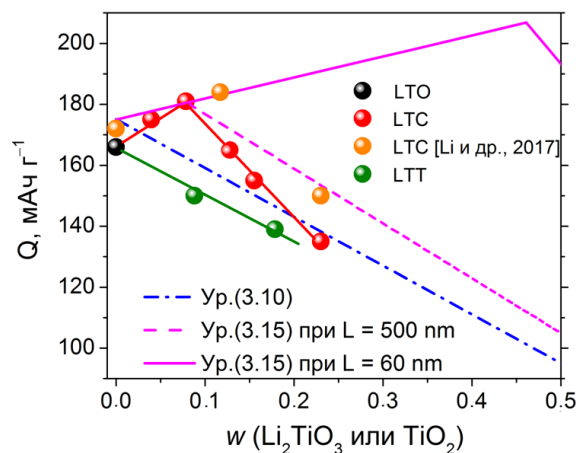


Рис. 3.41. Сравнение экспериментальных данных для монофазного LTO (черный символ), композитов LTC (красные символы и линия), LTT (зеленые символы и линия), полученных в настоящей работе, а также данных, полученных ранее для нанокompозитов бинарной системы LTO– Li_2TiO_3 [13], с теоретическими зависимостями, полученными с помощью уравнения (3.15) при значениях размера кристаллитов LTO, равных 500 и 60 нм (малиновые пунктирная и сплошная линии, соответственно), толщине интерфейса 6 нм и емкости интерфейсной области $220 \text{ mA} \cdot \text{ч} / \text{г}$. Для сравнения приведена теоретическая кривая (синяя пунктирная линия) соответствующая теоретической зависимости емкости, полученной без учета вклада интерфейсов с помощью уравнения (3.10).

Помимо высокой емкости, бинарная система LTO-Li₂TiO₃ при низкой концентрации Li₂TiO₃ выдерживает более высокие скорости циклирования и обладает лучшей стабильностью по сравнению с LTO. Этот эффект вызван более высокой ионной проводимостью бинарной системы LTO-Li₂TiO₃, что продемонстрировано вышеприведенными измерениями импеданса. При высокой концентрации Li₂TiO₃ сопротивление границ зерен снова становится высоким, что приводит к снижению емкости, как указано выше.

Эффекта повышения емкости в композитах LTT не наблюдается даже при низкой концентрации легирующей примеси TiO₂, вероятно, из-за незначительного вклада интерфейсов в общую емкость композита. Этот факт можно объяснить слабым межфазным взаимодействием между LTO и TiO₂ из-за сильного структурного несоответствия между фазами.

Заключение к разделу 3.5

1. Методом импедансной спектроскопии обнаружено снижение сопротивления границ зерен в бинарной системе LTO-Li₂TiO₃ при низкой концентрации Li₂TiO₃. Такой эффект может быть обусловлен образованием когерентных границ раздела между структурно близкими фазами Li₂TiO₃ и LTO, что приводит к перераспределению ионов лития вблизи границ раздела. С увеличением концентрации Li₂TiO₃ в бинарных системах LTO-Li₂TiO₃ зернограничное сопротивление проходит через минимум и вновь возрастает за счет роста изоляционного слоя мелких частиц Li₂TiO₃ вокруг зерен LTO. Подобный, но не столь сильный эффект, наблюдается и для бинарных систем LTO-TiO₂.

2. Подтверждены опубликованные недавно данные о необычно высокой зарядно-разрядной емкости бинарных системах LTO-Li₂TiO₃ при низкой концентрации электрохимически неактивной фазы Li₂TiO₃, превышающей теоретическое значение для однофазного LTO. Эффект связан с проявлением в композите электрохимической активности Li₂TiO₃. Увеличение емкости можно качественно описать в рамках модели двухфазного композита, в котором образуется межфазный слой с высокой емкостью. Кроме того, бинарных системах LTO-Li₂TiO₃ выдерживают более высокие токи при циклировании и обладают повышенной стабильностью по сравнению с LTO. Этот эффект вызван более высокой ионной проводимостью композитов, что продемонстрировано вышеприведенными измерениями импеданса.

3. В бинарной системе LTO-TiO₂ аналогичный эффект не наблюдается, емкость монотонно снижается с увеличением содержания электрохимически инертной фазы рутила. Из-за сильно отличающейся кристаллической структуры LTO не образует когерентных границ раздела с

фазой рутила и не влияет на электрохимические свойства фазы TiO_2 в бинарных системах LTO– TiO_2 .

4. Эффекты уменьшения межзеренного сопротивления и увеличения удельной емкости в исследуемых бинарных системах тесно взаимосвязаны, и их основной причиной, по-видимому, является влияние межфазных границ на физические свойства компонентов композита, а именно на его транспортные свойства и электрохимическую емкость. Это должно быть обычным явлением и может наблюдаться в различных композиционных электродных материалах, содержащих компоненты со сходной кристаллической структурой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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 $\text{LTO-Li}_2\text{TiO}_3$ 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 $\text{LTO-Li}_2\text{TiO}_3$ и LTO-TiO_2 , зависит от соотношения $\text{Li}:\text{Ti}$ в исходных смесях. Показано, что в системах $\text{LTO-Li}_2\text{TiO}_3$ 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 $\text{LTO-Li}_2\text{TiO}_3$ при содержании 10–15 масс. % Li_2TiO_3 существенно ниже однофазного LTO. Эффект связан с повышенной ионной проводимостью ионов лития на границы раздела фаз $\text{LTO/Li}_2\text{TiO}_3$.
5. На основании сравнительного исследования электрохимических свойств анодных материалов на основе LTO и бинарных систем $\text{LTO-Li}_2\text{TiO}_3$ показано, что $\text{LTO-Li}_2\text{TiO}_3$ обладают повышенными значениям удельной емкости. Предположено, что этот эффект обусловлен дополнительным вкладом Li_2TiO_3 , связанным с повышением его электрохимической активности в контакте с LTO.

Перспективы дальнейшей разработки темы

Бинарные системы $\text{LTO-Li}_2\text{TiO}_3$, вследствие дополнительного влияния межфазных границ, обладают повышенными значениями удельной ёмкости. При этом они характеризуются пониженными значениями межзеренного сопротивления и могут работать при более высоких скоростях заряда/разряда. Данные результаты могут быть полезны для понимания и объяснения

причины возникновения такого эффекта и поиска новых бинарных систем для улучшения свойств анодных материалов. Бинарные системы образуются непосредственно в процессе синтеза, что упрощает технологию получения анодных материалов на основе ЛТО.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ЛИА – литий-ионные аккумуляторы

ЛТА – литий-титановые аккумуляторы

LTO–титанат лития $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

LTC – композит LTO– Li_2TiO_3

LTT–композит LTO– TiO_2

SEI (Solid electrolyte interface) – слой твердого электролита

DFT – теории функциональной плотности

МА – механическая активация

РФА – рентгенофазовый анализ

СЭМ– сканирующая электронная микроскопия

ПЭМ (ВР) – просвечивающая электронная микроскопия (высокого разрешения)

СИ – синхротронное излучение

СЭИ – спектроскопия электрохимического импеданса

СРЕ – элемент постоянного угла

ЭДС – электродвижущая сила

ЦВА – циклическая вольтамперометрия

ОКР – область когерентного рассеяния

ЭК – этиленкарбонат

ДМК – диметилкарбонат

ПК – пропиленкарбонат

NMP – н-метилпирролидоне

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zubi, G. The lithium-ion battery: State of the art and future perspectives / G. Zubi, R. Dufolópez, M. Carvalho, G. Pasaoglu // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2018. - V. 89 – P. 292–308.
2. Qi, W. Nanostructured anode materials for lithium-ion batteries: principle, recent progress and future perspectives / W. Qi, J. G. Shapter, Q. Wu, T. Yin, G. Gao, D. Cui // *J. Mater. Chem. A*. – 2017. – P. 19521-19540ю
3. Opitz, A. Can Li-Ion batteries be the panacea for automotive applications? / A. Opitz, P. Badami, L. Shen, K. Vignarooban, A.M. Kannan // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2017. – V. 68. – P. 685–692.
4. Lu, J. High-Performance Anode Materials for Rechargeable Lithium-Ion Batteries / J. Lu, Z. Chen, F. Pan, Y. Cui, K. Amine // *J. Electrochemical Energy Reviews*. – 2018. – V.1. – P. 35–53
5. Shu, J. Electrochemical behavior and stability of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ in a broad voltage window / J. Shu // *J. Solid State Electrochem.* – 2009. – V.13. – P. 1535–1539.
6. Yi, T.-F. Recent advances of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as promising next generation anode material for high power lithium-ion batteries / T.-F. Yi, S.-Y. Yang, Y. Xie // *J. Mater. Chem. A*. – 2015.
7. Sun, X. Advances in spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode materials for lithium-ion batteries / X. Sun, P. V. Radovanovic, B. Cui // *New J. Chem.* – 2015. – V. 39. – P. 38—63.
8. Vikram Babu, B. Structural and electrical properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material for lithium-ion batteries / B. Vikram Babu, K. Vijaya Babu, G. Tewodros Aregai, L. Seeta Devi, B. Madhavi Latha, M. Sushma Reddi, K. Samatha, V. Veeraiah.// *Results in Physics*. – 2018. – V. 9. – P. 284–289.
9. Maier, J. Ionic conduction in space charge regions / J. Maier // *Prog. Solid State Chem.* – 1995. – V. 23. – P. 171-263.
10. Uvarov, N.F. Percolation effect, thermodynamic properties of AgI and interface phases in AgI– Al_2O_3 composites / N.F. Uvarov, P. Vaněk, M. Savinov, V. Železný, V. Studnička, J. Petzelt // *J. Solid State Ionics*. – 2000. – V. 27. – P. 253–267.
11. Jiang, Y. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{TiO}_2$ Hollow Spheres Composed Nanoflakes with Preferentially Exposed $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (011) Facets for High-Rate Lithium Ion Batteries / Y. Jiang, K. Wang, X. Wu, H. Zhang, B. Bartlett, J. Chen // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2014. – V. 6. – No. 22. – P. 19791–19796.
12. Guo, J. Topotactic conversion-derived $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ –rutile TiO_2 hybrid nanowire array for high-performance lithium ion full cells / J. Guo, J. Liu // *RSC Advances*. – 2014. – V. 4. – P. 12950–12957.

13. Li, S. Electrospun $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}_2\text{TiO}_3$ 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.
14. Yang, Z. Electrochemical Energy Storage for Green Grid / Z. Yang, J. Zhang, M. Kintner-Meyer, X. Lu, D. Choi, J. P. Lemmon, J. Liu // *Chem. Rev.* – 2011. – V. 115 – C. 3577-3613.
15. Eftekhari, A. Low voltage anode materials for lithium-ion batteries / A. Eftekhari // *J. Energy Storage Materials.* – 2017. – V. 7. – P. 157–180.
16. Scrosati, B. Lithium batteries: Status, prospects and future / B. Scrosati, J. Garche // *Journal of Power Sources.* – 2010. – V. 195 – P. 2419 – 2430.
17. Zhu, Z. Investigation of effects of carbon coating on the electrochemical performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ nanocomposites / Z. Zhu, F. Cheng, J. Chen // *Journal of Materials Chemistry A.* – 2013. – V. 1(33) – P. 1-7.
18. Nitta, N. Li-ion battery materials: present and future / N. Nitta, F. Wu, J.T. Lee, G. Yushin // *Mater Today.* – 2015. – V. 18(5). – P. 252–264.
19. Hassoun, J. Review-advances in anode and electrolyte materials for the progress of lithium-ion and beyond lithium ion batteries / J. Hassoun, B. J. Scrosati // *Electrochem. Soc.* – 2015. – V. 162. – P. A2582–A2588.
20. Sun, H. Binder-free graphene as an advanced anode for lithium batteries / H. Sun, A.E.D.R. Castillo, S. Monaco, A. Capasso, A. Ansaldo, M. Prato, D.A. Dinh, V. Pellegrini, B. Scrosati, L. Manna, F. Bonaccorso // *J. Mater. Chem.* – 2016. – V. 4. – P. 6886–6895.
21. Elizabeth, I. Bio-derived hierarchically macro-meso-micro porous carbon anode for lithium/sodium ion batteries / I. Elizabeth, B.P. Singh, S. Trikha, S. Gopukumar // *J. Power Sources.* – 2016. – V. 329. – P. 412–421.
22. Ferg E. Spinel anode for lithium-ion batteries / E. Ferg, R.J. Gummow, A. Kock, M. Thackeray // *J. Electrochem. Soc.* – 1994. – V. 11. – P. L147-L-150.
23. Colbow, K. M. Structure and electrochemistry of the spinel oxides LiTi_2O_4 and $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4/\text{K}$. M. Colbow, J.R. Dahn, R.R. Haering // *J. Power Sources.* – 1989. – V. 26. – P. 397-402.
24. Gao, Y. Stability of spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ in air / Y. Gao, Z. Wang, L. Chen // *Journal of Power Sources.* – 2014. – V. 245. – P. 684-690.
25. Lu, X. New Insight into the Atomic-Scale Bulk and Surface Structure Evolution of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Anode / X. Lu, L. Gu, Y-S Hu, H-C Chiu, H. Li, G. P. Demopoulos, L. Chen // *J. Am. Chem. Soc.* – 2015. – V. 137. – P. 1581–1586.
26. Zhong, Z. Ab initio Studies on $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Compounds as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries / Z. Zhong, C. Ouyang, S. Shi, M. Lei // *J. Chem. Phys. Chem.* – 2008. – V. 9. – P. 2104 – 2108.

27. Scharner, S. Evidence of two-phase formation upon lithium insertion into the $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$ spinel / S. Scharner, W. Weppner, P. Schmid-Beurmann // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1999. – V. 146 (3). – P. 857-861.
28. Wilkening, M. Ultraslow Li diffusion in spinel-type structured $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ - A comparison of results from solid state NMR and impedance spectroscopy / M. Wilkening, R. Amade, W. Iwaniak, P. Heitjans // *J. Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2007. – V. 9. – P. 1239–1246.
29. Ziebarth, B. Lithium diffusion in the spinel phase $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and in the rocksalt phase $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ of lithium titanate from first principles / B. Ziebarth, M. Klinsmann, T. Eckl, C. Elsaesser // *J. Physical Review B*. – 2014. – V. 89. – P. 174301-1 - 174301-7.
30. Tsai, P. Atomistic structure and ab initio electrochemical properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ defect spinel for Li ion batteries / P. Tsai, W.-D. Hsu, S. Lin // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2014. – V. 161 (3). – P. A439-A444.
31. Verde, M. G. Elucidating the Phase Transformation of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Lithiation at the Nanoscale / M. G. Verde, L. Baggetto, N. Balke, G. M. Veith, J. K. Seo, Z. Wang, Y. S. Meng // *JACS Nano*. – 2016. – V. 10. – P. 4312–4321.
32. Ohzuku, T. Zero-Strain of $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ for rechargeable lithium cells / T. Ohzuku, A. Ueda, N. Yamamoto // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1995. – V. 142 (5). – P. 1431-1435.
33. Ariyoshi, K. Three-volt lithium-ion battery with $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}]\text{O}_4$ and the zero-strain insertion material of $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ / K. Ariyoshi, S. Yamamoto, T. Ohzuku // *Journal of Power Sources*. – 2003. – V. 119–121 – P. 959–963.
34. Borghols, W. J. H. Size effects in the $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spinel / W. J. H. Borghols, M. Wagemaker, U. Lafont, E. M. Kelder, F. M. Mulder // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131. – P. 17786–17792.
35. Wagemaker, M. A Kinetic Two-Phase and Equilibrium Solid Solution in Spinel $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ / M. Wagemaker, D. R. Simon, E. M. Kelder, J. Schoonman, C. Ringpfeil, U. Haake, D. Lutzenkirchen-Hecht, R. Frahm, F. M. Mulder // *Adv. Mater.* – 2006. – V. 18. – P. 3169 - 3173.
36. Chiu, H.-C. Capacity Fade Mechanism of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Nanosheet Anode / H.-C. Chiu, X. Lu, J. Zhou, L. Gu, J. Reid, R. Gauvin, K. Zaghib, G. P. Demopoulos // *J. Adv. Energy Mater.* – 2016. – V.7(5).
37. Takami, N. Lithium Diffusion in $\text{Li}_4/3\text{Ti}_5/3\text{O}_4$ Particles during Insertion and Extraction / N. Takami, K. Hoshina, H. Inagaki // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2011. – V. 158 (6). – P. A725-A730.
38. Goodenough, J. B. Challenges for Rechargeable Li Batteries / J. B. Goodenough, Y. Kim // *J. Chem. Mater.* – 2010. – V. 22. – P. 587–603.

39. Aldon, L. Chemical and electrochemical Li-insertion into the $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spinel / L. Aldon, P. Kubiak, M. Womes, J. C. Jumas, J. Olivier-Fourcade, J. L. Tirado, J. I. Corredor, C. Perez Vicente // *J. Chem. Mater.* – 2004. – V. 16. – P. 5721-5725.
40. Poizot, P. Rationalization of the Low-Potential Reactivity of 3d-Metal-Based Inorganic Compounds toward Li / P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, J.-M. Tarascon // *Journal of The Electrochemical Society.* – 2002. – V. 149. – P. A1212-A1217.
41. Li, H. Li-Storage via Heterogeneous Reaction in Selected Binary Metal Fluorides and Oxides / H. Li, P. Balaya, J. Maier // *Journal of the Electrochemical Society.* – 2004. – V. 151(11). – P.A1878-A1885.
42. Kim, J.B. Byung Won Cho Research on carbon-coated $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ material for lithium ion batteries / Jin Bin Kim, Dong Jin Kim, Kyung Yoon Chung, Dongjin Byun // *The Royal Swedish Academy of Sciences Phys. Scr.* – 2010. – V. T139. - P. 014026
43. Shen, L. Advanced Energy-Storage Architectures Composed of Spinel Lithium Metal Oxide Nanocrystal on Carbon Textiles / L. Shen, B. Ding, P. Nie, G. Cao, X. Zhang // *Adv. Energy Mater.* – 2013. – V.3. – P. 1484–1489.
44. Stenina, I. A. Synthesis and Ionic Conductivity of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ / I. A. Stenina, A. B. Il'in, A. B. Yaroslavtsev // *J. Inorganic Materials.* – 2015. – V. 51 (1). – P. 62–67.
45. Leonidov, I.A. Structure, Ionic Conduction, and Phase Transformations in Lithium Titanate $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ / I.A. Leonidov, O.N. Leonidova, L.A. Perelyaeva, R.F. Samigullina, S.A. Kovyazina, M.V. Patrakeyev // *Physics of the Solid State.* – 2003. – V.45. – P. 2079-2084.
46. Huang, R. Oxygen-Vacancy ordering at surfaces of lithium manganese (III, IV) oxide spinel nanoparticles / R. Huang, Y. H. Ikuhara, T. Mizoguchi, S. D. Findlay, A. Kuwabara, C. A. J. Fisher, H. Moriwake, H. Oki, T. Hirayama, Y. Ikuhara // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2011. – V. 50. – P. 3053 – 3057.
47. Belharouak, I. On the Safety of the $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ Lithium-Ion Battery System / I. Belharouak, Y.-K. Sun, W. Lu, K. Amine // *Journal of the Electrochemical Society.* – 2007. – V. 154 (12). – P. A1083-A1087.
48. Pelegov, D.V. Raman spectroscopy, «big data», and local heterogeneity of solid state synthesized lithium titanate / D. V. Pelegov, B. N. Slautin, V. S. Gorshkov, P. S. Zelenovskiy, E. A. Kiselev, A. L. Kholkin, V. Ya. Shur // *Journal of Power Sources.* – 2017. – V. 346 – P.143-150.
49. Park, J.-H. Effect of conductive additives on the structural and electrochemical properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Spinel / J.-H. Park, S. Lee, S.-S. Kim, J.-H. Kim // *Bull. Korean Chem. Soc.* – 2012. – V. 33 (12). – P.4059-4062.
50. Fehr, K.T. DC and AC conductivity of $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ spinel / K.T. Fehr, M. Holzapfel, A. Laumann, E. Schmidbauer // *J. Solid State Ionics.* – 2010. – V. 181. – P. 1111–1118.

51. Ouyang, C.Y. Ab initio studies of structural and electronic properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spinel / C.Y. Ouyang, Z.Y. Zhong, M.S. Lei // *Electrochemistry Communications*. – 2007. – V. 9. – P.1107–1112.
52. Chen, Y.C. Lithium ion diffusion in $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$: from ab initio studies / Y.C. Chen, C.Y. Ouyang, L.J. Song, Z.L. Sun // *J. Electrochimica Acta*. – 2011. – V. 56. – P. 6084– 6088.
53. Yi, T.-F. Structural and thermodynamic stability of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material for lithium-ion battery / T.-F. Yi, Y. Xie, Y.-R. Zhu, R.-S. Zhu, H. Shen // *Journal of Power Sources*. – 2013. – V. 222. – P.448-454.
54. Kleykamp, H. Enthalpy, heat capacity and enthalpy of transformation of Li_2TiO_3 / H. Kleykamp // *J. Nuclear Materials*. – 2001. – V.295. – P. 244-248.
55. Krimech, F. Z. Monoclinic Li_2TiO_3 Nano-particles via sol-gel method: Structure and impedance spectroscopy / F. Z. Krimech, S. Sayouri, T. Lamcharfi, F. Z. Ahjyaje // *Mediterranean Journal of Chemistry*. – 2019. – V. 8(2). – P. 209-212.
56. Laumann, A. Temperature-dependent structural transformations of hydrothermally synthesized cubic Li_2TiO_3 studied by in-situ neutron diffraction / A. Laumann, K. Fehr, H. Boysen, M. Hoelzel, M. Holzappel // *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*. – 2011. – V. 226. – P. 53-61.
57. Dorrian, J.F. Refinement of the structure of Li_2TiO_3 / J.F. Dorrian, R.E. Newnham // *Materials Research Bulletin*. – 1969. - Vol. 4. – P. 179-184.
58. Tarakina, N.V. Defect crystal structure of new $\text{TiO}(\text{OH})_2$ hydroxide and related lithium salt Li_2TiO_3 / N.V. Tarakina, R.B. Neder, T.A. Denisova, L.G. Maksimova, Y.V. Baklanova, A.P. Tyutyunnika, V.G. Zubkova // *Dalton Transactions*. – 2010. – V. 39. - P. 8168-8176
59. Kataoka, K. Crystal growth and structure refinement of monoclinic Li_2TiO_3 / K. Kataoka, Y. Takahashi, N. Kijima, H. Nagai, J. Akimoto, Y. Idemoto, K. Ohshima // *Materials Research Bulletin*. – 2009. - V. 44. – P. 168–172.
60. Islam, M. Lithium Diffusion Pathways in $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$: A Theoretical Study / M. Islam, T. Bredow // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2016. - V. 120, №13. - P. 7061-7066.
61. Li, K. First principles study of tritium diffusion in Li_2TiO_3 crystal with lithium vacancy / K. Li, W. Yang, W.-H. Wang, Y.-T Li // *Materials*. - 2018. – V.11 – P.1-12.
62. Lakshmi-Narayana, A. Transport Properties of Nanostructured Li_2TiO_3 Anode Material Synthesized by Hydrothermal Method / A. Lakshmi-Narayana, O.M. Hussain, A. Mauger, C.M. Julien // *Sci*. – 2019. – V. 1. – P. 56.
63. Ruprecht, B. Extremely slow Li ion dynamics in monoclinic Li_2TiO_3 -probing macroscopic jump diffusion via ^7Li NMR stimulated echoes/ B. Ruprecht, M. Wilkening, R. Uecker, P. Heitjans // *Phys. Chem. Chem. Phys*. – 2012. – V.14. – P.11974–11980.

64. Lu, J. Nanoscale coating of LiMO_2 ($M = \text{Ni, Co, Mn}$) nanobelts with Li^+ -conductive Li_2TiO_3 : toward better rate capabilities for Li-ion batteries / J. Lu, Q. Peng, W. Wang, C.Y. Nan, L.H. Li, Y.D. Li // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – V. 1355. – P. 1649–1652.
65. Morales, J. Electrochemical activity of rock-salt-structured $\text{LiFeO}_2/\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_2$ nanocomposites in lithium cells / J. Morales, J. Santos-Pena, R. Trocoli, S. Franger // *J. Nanopart. Res.* – 2008. – V. 10. – P. 217–226
66. Tabuchi, M. Fine $\text{Li}_{(4-x)/3}\text{Ti}_{(2-2x)/3}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($0.18 \leq x \leq 0.67$) powder with cubic rock-salt structure as a positive electrode material for rechargeable lithium batteries / M. Tabuchi, A. Nakashima, H. Shigemura, K. Ado, H. Kobayashi, H. Sakaebe, K. Tatsumi, H. Kageyama, T. Nakamura, R. Kanno // *Journal of Materials Chemistry.* – 2003. - V. 13. - P. 1747-1757.
67. Vijayakumar, S. Li NMR and Molecular Dynamics Study of Li Diffusion in Li_2TiO_3 / M. Vijayakumar, S. Kerisit, Z. Yang, G.L. Graff, J. Liu, J.A. Sears, S.D. Burton, K.M. Rosso, J. Hu // *The Journal of Physical Chemistry C.* – 2009. - V. 113. – P. 20108-20116
68. Monchak, M. Monoclinic $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$: Neutron diffraction study and estimation of Li diffusion pathways / M. Monchak, O. Dolotko, M.J. Mühlbauer, V. Baran, A. Senyshyn, H. Ehrenberg // *Solid State Sciences.* – 2016. - V.61. – P. 161-166
69. Xiea, Y. The electro-chemical properties and intercalation mechanism of low strain Li_2TiO_3 as a high-performance anode material for lithium-ion batteries / Y. Xiea, Q. Wang, F. Gua, K. Daia, M. Shuia, J. Shua // *J. of Alloys and Compounds.* – 2021. – V. 893. – P. 1 – 12.
70. Tripathi, B.M. Monoclinic $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ nanocrystalline particles employing novel urea assisted solid state route: Synthesis, characterization and sintering behavior / B.M. Tripathi, T. Mohanty, D. Prakash, A.K. Tyagi, P.K. Sinha // *Journal of Nuclear Materials.* – 2017. – V. 490. – P. 167-173
71. Zainullina, V.M. Electronic structure and chemical bonding in monoclinic and cubic $\text{Li}_{2-x}\text{H}_x\text{TiO}_3$ ($0 < x < 2$) / V. M. Zainullina, V. P. Zhukov, T. A. Denisova, L. G. Maksimova // *Journal of Structural Chemistry.* – 2003. – V. 44. – P.180-186.
72. Wan, Z. First-principles study of electronic, dynamical and thermodynamic properties of Li_2TiO_3 / Z. Wan, Y. Yu¹, H.F. Zhang¹, T. Gao¹, X.J. Chen, C.J. Xiao // *The European Physical Journal B.* – 2012. – V. 85. – 181.
73. Ge, M. A Review of One-dimensional TiO_2 Nanostructured Materials for Environmental and Energy Applications / M. Ge, Ch. Cao, J. Huang, Sh. Li, Zh. Chen, K. Zhang, S.S. Al-Deyab, Y. Lai // *Journal of Materials Chemistry A.* – 2016. – V.4. – P. 6772-6801
74. Mohamad, M. A density functional study of structural, electronic and optical properties of titanium dioxide: Characterization of rutile, anatase and brookite polymorphs / M. Mohamad, B. Haq, R. Ahmed, A. Shaari, N. Ali, R. Hussain // *Materials Science in Semiconductor Processing.* – 2015. – V. 31. – P. 405–414.

75. Fernandez-Werner, L. Ultrathin (001) and (100) TiO₂(B) sheets: Surface reactivity and structural properties / L. Fernandez-Werner, R. Faccio, A. Juan, H. Pardo, B. Montenegro, A.W. Momburu // *Applied Surface Science*. – 2014. – V. 290. – P. 180-187.
76. Mergos, J.A. Structural and dielectric properties of Li₂O-doped TiO₂ / J.A. Mergos, C.T. Dervos // *Materials Characterization*. – 2009. – V. 60. – P. 848 – 857.
77. Hanaor, D. Review of the anatase to rutile phase transformation / D. Hanaor, C. Sorrell // *J. Mater. Sci.* – 2011. – V. 46. – P. 855–874.
78. Landmann, M. The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂ / M. Landmann, E. Rauls, W.G. Schmidt // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2012. – V. 24. – No. 19. – P. 195503.
79. Yang, Zh. Nanostructures and lithium electrochemical reactivity of lithium titanites and titanium oxides: A review / Zh. Yang, D. Choi, S. Kerisit, K.M. Rosso, D. Wang, J. Zhang, G. Graff, J. Liu // *Journal of Power Sources*. – 2009. – V. 192. – P. 588–598.
80. Sanjines, R. Electronic structure of anatase TiO₂ oxide / R. Sanjines, H. Tang, H. Berger, F. Gozzo, G. Margaritondo, F. Levy // *Journal of Applied Physics*. – 1994. – V. 75. – P. 2945.
81. Dervosa, C.T. Permittivity properties of thermally treated TiO₂ / C.T. Dervosa, Ef. Thiriosa, J. Novacovicha, P. Vassilioub, P. Skafidas // *Materials Letters*. – 2004. – V. 58. – P. 1502– 1507
82. Ding, X. Correlation between anatase-to-rutile transformation and grain growth in nanocrystalline titania powders / X. Ding, X. Liu // *Journal Materials Research*. – 1998. – V. 13. – No. 9. – P. 2556-2559
83. Riyas, S. Anatase–rutile transformation in doped titania under argon and hydrogen atmospheres / S. Riyas, G. Krishnan, P.N. Mohan Das // *Advances in Applied Ceramics*. – 2007. – V.106. – No.5. – P. 255-264.
84. Lee, G. Growth and Phase Transformation of Nanometer-Sized Titanium Oxide Powders Produced by the Precipitation Method / G. Lee, J. Zuo // *Journal of the American Ceramic*. – 2004. – V. 87. – No. 3. – P. 473–479.
85. Koudriachova, M.V. Effect of Diffusion on Lithium Intercalation in Titanium Dioxide / M.V. Koudriachova, N.M. Harrison, S.W. de Leeuw // *Physical Review Letters*. – 2001. – V. 86. – No.7. – P. 1275-1278
86. 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.
87. Hu, Y. High Lithium Electroactivity of Nanometer-Sized Rutile TiO₂ / Y. Hu, L. Kienle, Y. Guo, J. Maier // *Advanced Materials*. – 2006. – V.18. – P. 1421–1426.

88. Wagemaker, M. The life and times of lithium in anatase TiO_2 / M. Wagemaker, A.A. van Well, G.J. Kearley, F.M. Mulder // *Solid State Ionics*. – 2004. – V.175. – P. 191–193.
89. Roy, P. Nanostructured anode materials for lithium ion Batteries / P. Roy, S. Srivastava // *J. Mater. Chem. A* – 2015. - V. 3 – 2454 – 2484.
90. Rahman, M.M. Amorphous carbon coated high grain boundary density dual phase $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ - TiO_2 : A Nanocomposite Anode Material for Li-Ion Batteries / Md. Mokhlesur Rahman, J.-Z. Wang, M. F. Hassan, D. Wexler, H. K. Liu // *Adv. Energy Mater.* – 2011. – V.1. – P. 212–220.
91. Maier, J. Nanoionics: ion transport and electrochemical storage in confined systems / J. Maier // *J. Nature Mater.* – 2005. – V.4. – P. 805-815.
92. Liang, C. C. Conduction Characteristics of the Lithium Iodide-Aluminum Oxide Solid Electrolytes/ C. C. Liang // *J. Electrochem. Soc.* – 1973. – V. 120. – P. 1289-1292.
93. Гуревич, Ю.Я. Суперионная проводимость твердых тел / Ю.Я Гуревич, Ю.И. Харкац // *Итоги науки и техники. Серия Химия твердого тела*. – 1987. – Т. 4. – С. 158.
94. Бондарев, В.Н. Кулоновские эффекты в теории суперионных фазовых переходов / В.Н. Бондарев, В.М. Костенко // *Физика твердого тела*. – 1983. – Т. 25. – С. 2449-2455.
95. Wang, Y. Solid-state Synthesis of submicron-sized $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}_2\text{TiO}_3$ composites with rich grain boundaries for Lithium ion batteries / Y. Wang, A. Zhou, X. Dai, L. Feng, J. Li, J. Li // *Journal of Power Sources*. – 2014. – V. 266. – P. 114-120.
96. Zhanga, Y. Hierarchical carambola-like $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ - TiO_2 composites as advanced anode materials for lithium-ion batteries / Y. Zhanga, Y. Zhanga, L. Huanga, Zh. Zhoub, J. Wangb, H. Liua, H. Wu // *Electrochimica Acta*. – 2016. – V. 195. – P. 124–133
97. Jiang, Ch. Nitrogen-doped carbon-coated hierarchical $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ - TiO_2 hybrid microspheres as excellent high rate anode of Li-ion battery / Ch. Jiang, Sh. Liu, Q. Lian, J. Zhao, W. Ding, Zh. Yu, R. Huang, Zh. Zou // *Ceramics International*. – 2017. – V. 43. – No.14. – P. 11354-1136
98. Kim, K. Electrochemical properties of TiO_2 nanotube- $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ composite anodes for lithium-ion batteries / K. Kim, K. Kang, S. Kim, Y. Lee // *Current Applied Physics*. – 2012. – V. 12. – P. 1199-1206
99. Yia, T. Enhanced electrochemical performance of a novel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ composite as anode material for lithium-ion battery in a broad voltage window / T. Yia, Z. Fanga, L. Denga, L. Wanga, Y. Xieb, Y. Zhua, J. Yaoc, Ch. Dai // *Ceramics International*. – 2015. – V. 41. – P. 2336–2341
100. Jeong, J. Phase transformation of spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ to anatase TiO_2 by catalytic delithiation / J. Jeong, B. Park, G. Lee, K. Roh, K. Kim // *Energy Storage Materials*. – 2020. – V. 25. – P. 510-519
101. Gu, Y. Design and synthesis of dual-phase $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ - TiO_2 nanoparticles as anode material for lithium ion batteries / Y. Gu, Y. Zhu, Zh. Tang, Y. Zhang, Y. Yang, L. Wang // *Materials Letters*. – 2014. – V. 131. – P. 118-121.

102. Li, X. Enhanced high rate capability of dual-phase $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{-TiO}_2$ induced by pseudocapacitive effect / X. Li, C. Lai, C.W. Xiao, X.P. Gao // *Electrochimica Acta*. – 2011. – V. 56. – P. 9152–9158
103. Gao, L. Rutile- TiO_2 Decorated $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Nanosheet Arrays with 3D Interconnected Architecture as Anode for High Performance Hybrid Supercapacitor / L. Gao, D. Huang, Y. Shen, M. Wang // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2015. – V. 3. – P. 23570-23576
104. Ge, H. Unique $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{TiO}_2$ multilayer arrays with advanced surface lithium storage capability / H. Ge, L. Cui, Zh. Sun, D. Wang, Sh. Nie, Sh. Zhu, B. Matthews, G. Wu, X. Song, T. Ma // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2018. – V. 6. – P. 22053-22061
105. Zhu, W. Ellipsoid-like $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{-TiO}_2$ composites constructed by nanocrystals for lithium ion batteries / W. Zhu, H. Yang, X. Guo // *RSC Advances*. – 2016. – V. 6. – P. 13505–13513
106. Liaoa, J. Hierarchical $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{-TiO}_2$ composite microsphere consisting of nanocrystals for high power Li-ion batteries / J. Liaoa, X. Xiaob, D. Higginsa, D. Leea, F. Hassana, Zh. Chen // *Electrochimica Acta*. – 2013. – V.108. – P. 104–111
107. Vitins, G. Electrical conductivity studies in the system $\text{Li}_2\text{TiO}_3\text{-Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$ / G. Vitins, G. Kizane, A. Lusic, J. Tiliks // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2002. – V. 6. – P. 311–319
108. Zhang, L. Electrochemical and ex situ XRD investigations on $(1-x)\text{LiNiO}_2\cdot x\text{Li}_2\text{TiO}_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.5$) / L. Zhang, X. Wang, H. Noguchi, M. Yoshio, K. Takada, T. Sasaki // *Electrochimica Acta*. – 2004. – V.49. – P. 3305–3311
109. Liu, Y. An investigation of $\text{Li}_2\text{TiO}_3\text{-coke}$ composite anode material for Li-ion batteries / Y. Liu, W. Li, X. Zhou // *RSC Advances*. – 2019. – V. 9. – P. 17835–17840.
110. Bhatti, H. Electrochemical Characteristics and Li^+ Ion Intercalation Kinetics of Dual-Phase $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}_2\text{TiO}_3$ Composite in the Voltage Range 0–3 V / H. Bhatti, D. Anjum, Sh. Ullah, B. Ahmed, A. Habib, A. Karim, S.K. Hasanain // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2016. V. 120. – No. 18. – P. 9553–9561.
111. Masoud, E. Block-shaped pure and doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ containing a high content of a Li_2TiO_3 dual phase: an anode with excellent cycle life for high rate performance lithium-ion batteries / E. Masoud, S. Indrisb // *RSC Advances*. – 2015. – V. 5. – P. 108058–108066
112. Maitia, S. Reaction kinetics to infer the effect of dopants on ion transport - A case study for Mo^{+6} doped lithium titanates ($\text{Li}_2\text{TiO}_{3-\delta}$ and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-\delta}$) / S. Maitia, M. Ghadkolaib, R. Bordiab, Ch. Ghoroi // *Ceramics International*. – 2018. – V.44. – P. 12580–12592.
113. Babu, B. Structural and electrical properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material for lithium-ion batteries / B. Babu, K. Babu, G. Aregai, L. Devi, B. Latha, M. Reddi, K. Samatha, V. Veeraiah // *Results in Physics*. – 2018. – V.9. – P. 284–289
114. Balogun, M.-S. A review of carbon materials and their composites with alloy metals for sodium ion battery anodes / M.-S. Balogun, Y. Luo, W. Qiu, P. Liu, Y. Tong // *Carbon*. – 2015.

115. Гаврилова, Л. Я. Учебно-методический комплекс дисциплины "Методы синтеза и исследование перспективных материалов" [Электронный ресурс] / Л. Я. Гаврилова; Федер. агентство по образованию, Урал. гос. ун-т им. А. М. Горького, ИОНЦ "Нанотехнологии и перспективные материалы" [и др.]. — Екатеринбург : [б. и.], 2008.
116. Yan, G. Ball milling-assisted sol-gel route to $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and its electrochemical properties / G. Yan, H. Fang, H. Zhao, G. Li, Y. Yang, L. Li // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – V. 470. – P. 544–547
117. Ohtake, T. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Synthesis with High Specific Surface Area and Single Phase / T. Ohtake, K. Iijima // *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*. - 2015. – V. 3. – P. 68-73
118. Ma, Y. Carbon-Encapsulated F-Doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as a High Rate Anode Material for Li^+ Batteries / Y. Ma, B. Ding, G. Ji, J. Y. Lee // *ACS Nano*. – 2013. – V.7 (12). – P. 10870-10878.
119. Liua, G.Q. Synthesis and electrochemical properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ / G.Q. Liua, L. Wenb, G.Y. Liua, Q.Y. Wua, H.Z. Luod, B.Y. Maa, Y.W. Tian // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2011. – V. 509. – P. 6427–6432
120. Kanamura, K. Preparation of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spherical particles for rechargeable lithium batteries / K. Kanamura, T. Chiba, K. Dokko // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2006. – V.26. – P. 577–581
121. Haridas, A. Donut-Shaped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Structures as a High Performance Anode Material for Lithium Ion Batteries / A. Haridas, Ch. Sharma, T. Rao // *Small*. - 2015. – V.11(3). – P. 290–294
122. Yuan, T. Combustion synthesis of high-performance $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ for secondary Li-ion battery / T. Yuan, R. Cai, K. Wang, R. R. Sh. Liu, Z. Shao // *Ceramics International*. – 2009. - T. 35. – P. 1757–1768
123. Prakash, A.S. Solution-Combustion Synthesized Nanocrystalline $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ As High-Rate Performance Li-Ion Battery Anode / A.S. Prakash, P. Manikandan, K. Ramesha, M. Sathiya, J-M. Tarascon, A. K. Shukla // *Chem. Mater*. – 2010. –V.22. – P. 2857–2863.
124. Raja, M.W. Synthesis of nanocrystalline $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ by a novel aqueous combustion technique / M.W. Raja, S. Mahanty, M. Kundu, R.N. Basu // *Journal of Alloys and Compounds*. - 2009. – V. 468. – P. 258–262
125. Yi, T. Rapid Charge-Discharge Property of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ - TiO_2 Nanosheet and Nanotube Composites as Anode Material for Power Lithium-Ion Batteries / T. Yi, Z. Fang, Y. Xie, Y. Zhu, Sh. Yang // *ACS Applied Materials & Interfaces*. - 2014. – V. 6. – No. 22. – P. 20205–20213.
126. Zhu, Z. Investigation of effects of carbon coating on the electrochemical performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ nanocomposites / Z. Zhu, F. Cheng, J.Chen // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2013. – V. 1(33) – P. 1-7.

127. Li, J. Microwave solid-state synthesis of spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanocrystallites as anode material for lithium-ion batteries / J. Li, Y. Jin, X. Zhang, H. Yang // *Solid State Ionics*. – 2007. – V. 178. – P. 1590–1594.
128. Hao, Y. Synthesis by TEA sol–gel method and electrochemical properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material for lithium-ion battery / Y. Hao, Q. Lai, Z. Xu, X. Liu, X. Ji // *Solid State Ionics*. – 2005. – V. 176. – P. 1201–1206.
129. Зима, Т.М. Синтез и физико-химические свойства золя гидратированного диоксида титана / Т.М. Зима, Л.Г. Каракчиев, Н.З. Ляхов // *Коллоид. журн.* -1998. - Т. 60, № 4.- С. 471-475.
130. Литвин, Б.Н. Гидротермальный синтез неорганических соединений / Б.Н. Литвин, В.И. Пополитов; отв. ред. И.В. Тананаев // М.: Наука. - 1984. – 185 с.
131. Пополитов, В.И. Выращивание монокристаллов в гидротермальных условиях / В.И. Пополитов; отв. ред. И. В. Тананаев // АН СССР, Ин-т кристаллографии им. А. В. Шубникова. - М.: Наука. - 1986. -190 с.
132. Вест, А. Химия твердого тела. В 2 т. Т.1. / А. Вест. // М.: Мир. - 1988.- 558с.
133. Порай-Кошиц, М.А. Основы структурного анализа химических соединений / М.А. Порай-Кошиц// Москва: Высшая школа, – 1989. – 192 с.
134. Кржижановская, М.Г. Применение метода Ритвельда для решения задач порошковой дифрактометрии / М.Г. Кржижановская, В.А. Фирсова, Р.С. Бубнова // Учебное пособие, Санкт-Петербургский Университет. - 2016.
135. Фетисов, Г.В. Синхротронное излучение. Методы исследования структуры веществ. / Г.В. Фетисов// Физматлит Москваю - 2007. — С. 672.
136. Aulchenko, V.M. One-coordinate X-ray detector OD-3M / V.M. Aulchenko, O.V. Evdokov, V.D. Kutovenko, B.Ya. Pirogov, M.R. Sharafutdinov, V.M. Titov, B.P. Tolochko, A.V. Vasiljev, I.A. Zhogin, V.V. Zhulanov // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*. – 2009. – V. 603. – P.76–79.
137. Evdokov, O.V. In situ time-resolved diffractometry at SSTRC / O.V. Evdokov, V.M. Titov, B.P. Tolochko, M.R. Sharafutdinov // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*. – 2009. – V. 603. – P. 194–195.
138. Иванов-Шиц, А.К. Ионика твердого тела. В 2 т. Т. 1. / А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мушин. // СПб.: Изд-во С.-Петербур. ун.-та. - 2000. – 616 с.
139. Емельянова, Ю.В. Импедансная спектроскопия: теория и применение / Ю.В. Емельянова, М.В. Морозова, З.А. Михайловская, Е.С. Буянова // Екатеринбург: Издательство Уральского университета. – 2017. – 156 с.
140. Kosacki, I. Grain Boundary Effects in Nanocrystalline Mixed Conducting Films / I. Kosacki, H. Anderson // *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* – 2001. – P. 3609-3617

141. Fleig, J. The influence of non-ideal microstructures on the analysis of grain boundary impedances / J. Fleig // *Solid State Ionics*. – 2000. – V. 131. – P. 117–127.
142. Делахей, П. Новые приборы и методы в электрохимии / П. Делахей. // М.: ИЛ. – 1957. – 354 с.
143. Hayashi, S. Ionic Conduction of $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ / S. Hayashi, H. Hatano // *J. Ceram. Soc. Japan*. – 1994. – V. 102. – P. 378-382.
144. Uvarov, N. F. Composite solid electrolytes: recent advances and design strategies / N.F. Uvarov // *J. Solid State Electrochem.* – 2011. – V. 15. – P. 367- 389.
145. Mahmoud, A. Influence of the synthesis method on the electrochemical properties of the $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spinel in Li-half and Li-ion full-cells. A systematic comparison / A. Mahmoud, J. Amarilla, K. Lasri, I. Saadoun // *Electrochimica Acta*. – 2013. – V.93. – P.163– 172
146. Yan, G. Ball milling-assisted sol–gel route to $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and its electrochemical properties / G. Yan, H. Fang, H. Zhao, G. Li, Y. Yang, L. Li // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – V. 470. – P. 544–547
147. Yi, T.-F. Structural and thermodynamic stability of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material for lithium-ion battery / T.-F. Yi, Y. Xie, Y.-R. Zhu, R.-S. Zhu, H. Shen // *Journal of Power Sources*. – 2013. – V. 222. – P.448-454.
148. Болдырев, В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ / В.В. Болдырев // *Успехи химии* – 2006. – Т.75(3). – С. 203-216
149. Зырянов, В.В. Механохимический синтез сложных оксидов / В.В. Зырянов // *Успехи химии*. 2008. - Т.77. - С.107-137.
150. West, A.R. *Solid State Chemistry and Its Applications* / A.R. West // John Wiley & Sons. - 1984.
151. Kobayashi, Y. Activation and stabilization mechanisms of anionic redox for Li storage applications: Joint experimental and theoretical study on Li_2TiO_3 – LiMnO_2 binary system / Y. Kobayashi, M. Sawamura, S. Kondo, M. Harada, Y. Noda, M. Nakayama, et.al // *J. Materials Today*. – 2020. – V. 37. – P. 43-55.
152. Lu, J. Nanoscale Coating of LiMO_2 (M = Ni, Co, Mn) Nanobelts with Li^+ -Conductive Li_2TiO_3 : Toward Better Rate Capabilities for Li-Ion Batteries / J. Lu, Q. Peng, W. Wang, et al. // *J. of the American Chemical Society*. – 2013. – V. 135. – P. 1649-1652.
153. Abdellahi, A. Understanding the Effect of Cation Disorder on the Voltage Profile of Lithium Transition-Metal Oxides / A. Abdellahi, A. Urban, S. Dacek, G. Ceder // *J. Chem. Mater.* – 2016. – V. 28. – P. 5373–5383.
154. Козлова, А.В. Транспортные свойства композитов $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}_2\text{TiO}_3$ / А.В. Козлова, Н.Ф. Уваров // *Химия в интересах устойчивого развития*. - 2020. - Т. 28, № 1. - С. 30-34.

155. Zima, T.M. Hydrothermal treatment of layered sodium titanate nanostructures and their conversion to $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ / T.M. Zima, A.V. Kozlova, N.F. Uvarov // *MaterialsToday: Proceedings*. - 2020. – V.31, Iss. 3. – P. 522-525.
156. Kozlova, A. Comparative study of composites $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}_2\text{TiO}_3$ 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.
157. Kozlova, A. Synchrotron X-ray diffraction in situ study of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ synthesis from rutile and anatase / A. Kozlova, M. Sharafutdinov // *MATEC Web of Conferences*. - 2021. – V. 340. - Art. 01055.
158. 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.
159. Kozlova, A. In situ study of solid-state synthesis of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}-\text{Li}_2\text{TiO}_3$ and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}-\text{TiO}_2$ composites / A. Kozlova, N. Uvarov, M. Sharafutdinov, E. Gerasimov, Y. Mateyshina // *Journal of Solid State Chemistry*. - 2022. – Vol. 313. – Art. 123302.
160. Kozlova, A. Transport and electrochemical properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}-\text{Li}_2\text{TiO}_3$ and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}-\text{TiO}_2$ composites / A. Kozlova, N. Uvarov, A. Ulihin // *Materials*. - 2022. - V. 15. - Art. 6079.

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.