

# Структура, ионная проводимость и фазовые превращения титаната лития $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

© И.А. Леонидов, О.Н. Леонидова, Л.А. Переляева, Р.Ф. Самигуллина, С.А. Ковязина, М.В. Патракеев

Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук,  
620219 Екатеринбург, Россия

E-mail: leonidov@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 11 марта 2003 г.)

Шпинельная структура титаната лития  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  уточнена методом полнопрофильного анализа Ритвельда с использованием данных порошковых рентгено- и нейтронографии. Установлены распределение и координаты атомов. Проведено высокотемпературное исследование  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  методами дифференциально-сканирующей калориметрии, спектроскопии комбинационного рассеяния света и измерения электропроводности. Показано, что шпинельная структура претерпевает два последовательных фазовых перехода, протекающих по типу порядок–беспорядок, связанных с различным распределением лития и катионных вакансий ( $\square, V$ ) в дефектной структуре типа NaCl:  $(\text{Li})_{8a}[\text{Li}_{0.33}\text{Ti}_{1.67}]_{16d}\text{O}_4 \rightarrow [\text{Li}\square]_{16c}[\text{Li}_{0.33}\text{Ti}_{1.67}]_{16d}\text{O}_4 \rightarrow [\text{Li}_{1.33}\square_{0.67}]_{16c}[\text{Ti}_{1.67}\square_{0.33}]_{16d}\text{O}_4$ . При низких температурах в шпинельной фазе диффузия лития осуществляется в основном по механизму  $\dots \rightarrow \text{Li}(8a) \rightarrow V(16c) \rightarrow V(8a) \rightarrow \dots$ , в промежуточной фазе — по механизму  $\dots \rightarrow \text{Li}(16c) \rightarrow V(8a) \rightarrow V(16c) \rightarrow \dots$ ; в высокотемпературной фазе в переносе лития участвуют также тетраэдрические вакансии  $48f$ :  $\dots \rightarrow \text{Li}(16c) \rightarrow V(8a, 48f) \rightarrow V(16c) \rightarrow \dots$ .

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 01-03-32472 и 02-03-06544).

Титанат лития  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  имеет структуру кубической шпинели с пространственной группой  $Fd\bar{3}m$  [1–4]. Согласно [2],  $3/4$  всех ионов лития могут заселять тетраэдрические позиции  $8a$ , остальные ионы  $\text{Li}^+$  вместе с ионами  $\text{Ti}^{4+}$  статистически распределены по октаэдрическим позициям  $16d$  в соотношении 1 : 5; формула соединения записывается в виде  $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ . Наличие в структуре шпинели свободных катионных позиций и ионов титана с переменной валентностью позволяет рассматривать это соединение в качестве катодного материала литиевых батарей. Поскольку в результате электрохимической интеркаляции лития получен состав  $\text{Li}_2[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$  с полностью занятыми октаэдрическими позициями  $16c$  и  $16d$ , был сделан вывод, что в исходном образце октаэдрические позиции  $16c$  наполовину заняты литием [4]. В работе [5] на основании анализа ИК-спектров и спектров комбинационного рассеяния (КР) авторы пришли к заключению, что ионы титана и лития в шпинели  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  занимают как октаэдрические, так и тетраэдрические позиции; кристаллохимическая формула имеет вид  $\text{Li}_{4/9}\text{Ti}_{5/9}[\text{Li}_{8/9}\text{Ti}_{10/9}]\text{O}_4$ .

Низкая электропроводность  $\sigma$  ( $5.8 \cdot 10^{-8}$  S/cm) шпинели  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  [6] показывает, что тетраэдрические позиции  $8a$  являются занятыми. Более высокие значения  $\sigma \sim 10^{-3}$  S/cm, полученные при 670 K [7], вероятно, уже относятся к разупорядоченному состоянию этого соединения, связанному с переходом лития из позиций  $8a$  в пустые октаэдрические позиции  $16c$ , как это происходит в хлоридных шпинелях  $\text{Li}_2\text{MCl}_4$  ( $M = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}$ ) [8–12]. Исследования указанных соединений при повышенных температурах методами нейтронографии и КР-спектроскопии показывают, что в резуль-

тате перераспределения лития шпинельная структура меняется на дефектную структуру типа NaCl.

В настоящей работе методами рентгено- и нейтронографии определены заселенности катионных позиций при комнатной температуре, проведено высокотемпературное исследование электропроводности и КР-спектров. Мы обнаружили, что высокая литиевая проводимость  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  является результатом двух последовательных фазовых переходов, связанных с различным распределением лития в кубической структуре.

## 1. Синтез и методы исследования

Образцы для исследования были получены методом твердофазного синтеза. В качестве исходных реагентов использовались карбонат  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  и оксид  $\text{TiO}_2$  с содержанием основного компонента не ниже 99.9%. Исходные смеси реагентов тщательно перемешивались в яшмовой ступке, а затем спрессовывались в таблетки. Синтез проводился при температурах 800–1170 K в течение 80–100 h с гомогенизацией промежуточных продуктов через 20–30 h. Для изучения электропереноса использовались образцы в виде таблеток диаметром 5–6 mm, высотой 4–5 mm. Плотность полученной керамики, измеренная методом гидростатического взвешивания, составляла 85–90% от рентгеновской. На плоские поверхности таблеток наносили платиновые электроды, используя пасту из мелкодисперсного порошка платины. Платиновые электроды вжигались при 1220 K. Скорость охлаждения после этой стадии составляла 200 K/h при 500–1220 K и не более 60 K/h при охлаждении до комнатной температуры.

Для изучения структуры и проведения фазового анализа использовались дифрактометр Stadi-P (Stoe) и излучение  $\text{CuK}\alpha$ . Интенсивности рентгеновских рефлексов записывались в интервале  $2\theta = 5\text{--}120^\circ$  с шагом  $0.02^\circ$ . Нейтронографические данные получались с помощью мультidetекторного дифрактометра Д7а (длина волны  $\lambda = 1.515 \text{ \AA}$ , угловое разрешение  $\Delta d/d = 0.2\%$ ). Измерения выполнялись при комнатной температуре с шагом  $0.1^\circ$  в угловом интервале от  $5$  до  $111^\circ$  по  $2\theta$ . Определение заселенностей катионных и анионных позиций проводилось методом полнопрофильного анализа Ритвельда с использованием программы „Fullprof“ [13], а измерение электропроводности — методом импедансной спектроскопии (анализатор частотных характеристик Solartron 1260) в диапазоне частот  $10\text{--}100 \text{ kHz}$ , в котором вещественная часть импеданса образца  $Z' \approx \text{const}$ . Энергия активации электропроводности рассчитывалась по наклону зависимости  $\ln \sigma$  от обратной температуры. Парциальное давление кислорода в диапазоне  $10^{-12}\text{--}1 \text{ atm}$  задавалось и контролировалось электрохимическими кислородными насосом и датчиком из кубического диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия. Время достижения равновесия в зависимости от состава газовой фазы и температуры эксперимента составляло от  $20 \text{ min}$  до нескольких часов. Исследование КР-спектров в температурном интервале  $300\text{--}1000 \text{ K}$  выполнялось на спектрометре Renishaw-1000 ( $\text{Ar}^+$ -лазер,  $\lambda = 514 \text{ nm}$ ) с помощью высокотемпературной приставки TS-1500 с программным обеспечением TMS. Термический анализ проводился на термоанализаторе ТГ-92 (Setaram).

## 2. Результаты и обсуждение

2.1. Распределение катионов по кристаллографическим позициям. Для уточнения структуры титаната лития  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  использовалась пространственная группа  $Fd\bar{3}m$ , при этом варьировались параметры элементарной ячейки, координаты атомов кислорода, заселенности позиций ( $g$ ), изотропные тепловые факторы ( $B$ ). Заселенность и координаты атомов кислорода, а также заселенность позиций  $8a$  атомов лития определялись по нейтронографическим данным. Заселенность октаэдрически координированных атомов титана в пози-

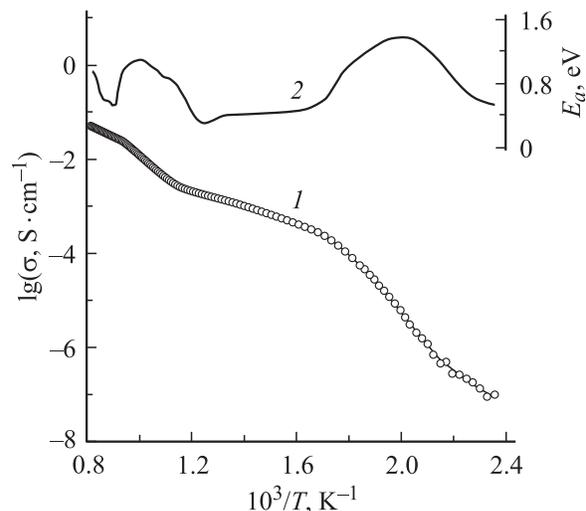


Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности (1) и энергии активации (2)  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ .

циях  $16d$  уточнялась с помощью рентгеновских данных, так как титан более чувствителен к рентгеновскому излучению. Заселенность атомов лития в позициях  $16d$  определялась как  $g(\text{Li}(16d)) = 1 - g(\text{Ti}(16d))$ , а тепловой фактор в этом случае равен  $B(\text{Li}(16d)) = B(\text{Ti})$ . Факторы сходимости при окончательном уточнении рентгеновских данных составляли  $R_p = 12.3$ ,  $R_{wp} = 14.3$ ,  $R_B = 6.2$ ,  $R_E = 4.7$ ,  $R_F = 5.0$ . Результаты уточнения приведены в таблице.

Параметр элементарной ячейки  $a = 8.3538(2) \text{ \AA}$ , длины связи  $\text{M}\text{--}\text{O}$  в тетраэдрическом окружении составляют  $1.9939 \text{ \AA}$ , в октаэдрическом —  $1.9873 \text{ \AA}$ . Предположение о возможном заселении титаном позиций  $8a$  приводило к ухудшению факторов сходимости, поэтому наличие титана в тетраэдрических позициях исключено. Таким образом, заселенности позиций показывают, что кристаллохимическая формула соединения может быть записана в виде  $(\text{Li})[\text{Li}_{0.33}\text{Ti}_{1.67}]\text{O}_4$ .

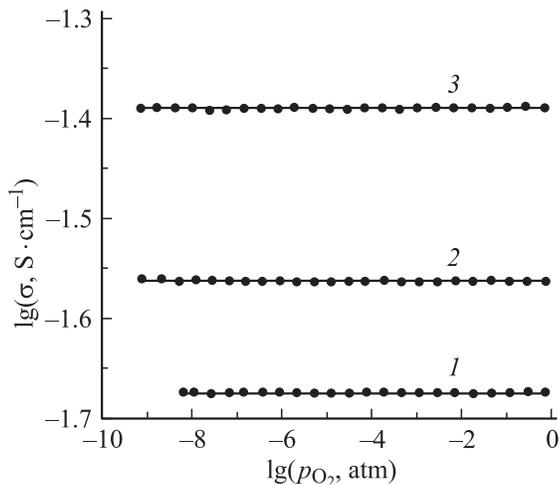
2.2. Электропроводность. Зависимость электропроводности  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  от температуры в координатах Аррениуса приведена на рис. 1. Отсутствие вакансий в позициях  $8a$  и междоузельных ионов лития в позициях  $16c$  является причиной малых значений  $\sigma$  при низкой температуре. Рост температуры от  $430$  до  $1230 \text{ K}$  ведет к увеличению  $\sigma$  почти на шесть порядков. Сложный характер кривой  $\lg \sigma(T^{-1})$  и наличие на ней участков с большой энергией активации свидетельствуют о том, что шпинельная структура  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  при нагреве трансформируется в высокотемпературные фазы с другим распределением катионов лития по позициям. В отличие от хлоридных шпинелей  $\text{Li}_2\text{MCl}_4$  в случае  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  рост электропроводности может быть также обусловлен вкладом электронной проводимости в суммарную электропроводность за счет нестехиометрии образца по кислороду при повышенных температурах. Для оценки электронного вклада проведены измерения

Структурные параметры  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

Атом	Позиция	Координаты атома $x = y = z$	Заселенность позиций	Тепловой фактор $B, \text{ \AA}^2$
Li	$8a$	0	1.00(6)*	0.32*
Li	$16d$	0.625	0.16	0.74
Ti	$16d$	0.625	0.84(3)**	0.74**
O	$32e$	0.3878(6)	1.00(3)*	0.77*

\* Параметры получены с помощью нейтронных данных.

\*\* Параметры получены с помощью рентгеновских данных.

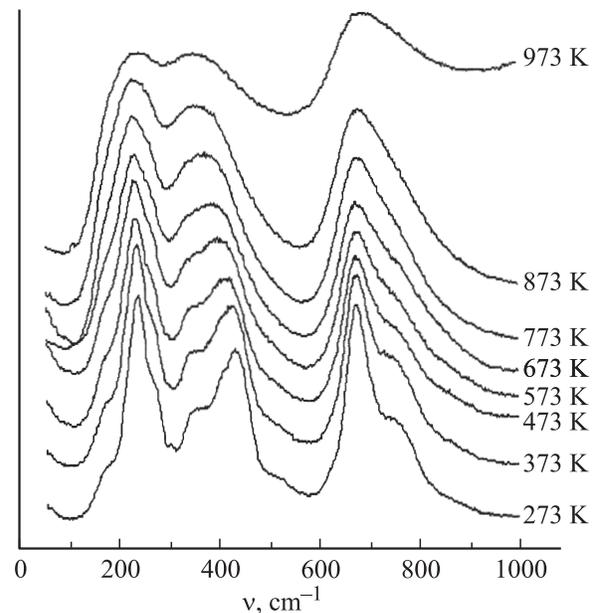


**Рис. 2.** Зависимости электропроводности  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  от парциального давления кислорода при  $T = 1023$  (1), 1073 (2), 1123 К (3).

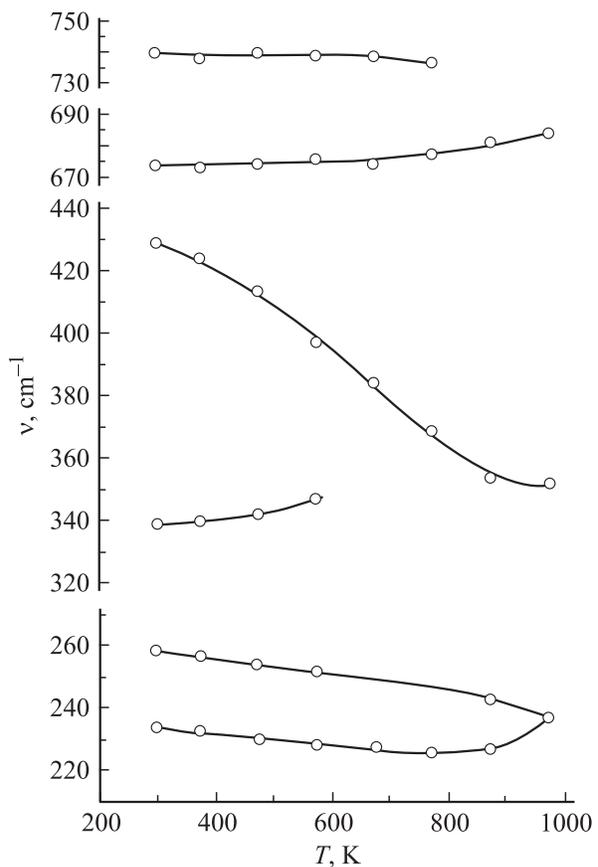
электропроводности в зависимости от давления кислорода в газовой фазе (рис. 2). Отсутствие зависимости  $\sigma$  от  $p_{\text{O}_2}$  при  $T = \text{const}$  показывает, что содержание кислорода в  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  не изменяется, а измеряемая величина  $\sigma$  определяется не зависящей от  $p_{\text{O}_2}$  литиевой проводимостью.

Следовательно, существенный рост электропроводности титаната  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  обусловлен только процессами разупорядочения исходной шпинельной структуры соединения, связанными с перераспределением лития между занятыми и свободными местами. Минимальные значения энергии активации литиевой проводимости на кривой  $E_a(T)$  вблизи 800 и 1100 К, вероятно, наблюдаются при завершении двух фазовых переходов в высокотемпературные фазы  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . Такими фазовыми переходами могут быть превращения структуры шпинели сначала в упорядоченную дефектную структуру типа NaCl (пр. гр.  $Fd\bar{3}m$ ), а затем в разупорядоченную структуру NaCl (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ), как это происходит в хлоридных шпинелях  $\text{Li}_2\text{MgCl}_4$  [10]. Отсутствие заметных тепловых эффектов на кривых ДТА показывает, что перераспределение катионов происходит постепенно в широких температурных интервалах, а фазовые переходы протекают по типу порядок–беспорядок. Информативным методом исследования таких фазовых переходов является изучение *in situ* КР-спектров в зависимости от температуры, что было убедительно продемонстрировано для хлоридных литиевых шпинелей [10].

2.3. Высокотемпературная КР-спектроскопия. КР-спектры  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , записанные при различных температурах, приведены на рис. 3. Видно, что повышение температуры приводит к значительным изменениям КР-спектров, так что при 973 К регистрируются только три широкие линии. Изменения положения основных линий в КР-спектрах в зависимости от температуры показаны на рис. 4.



**Рис. 3.** КР-спектры  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  при различных температурах.



**Рис. 4.** Температурные зависимости частот колебаний связей в  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ .

Детальный анализ ИК- и КР-спектров шпинели  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , записанных при комнатной температуре, выполнен в работе [5], где было показано, что частотам валентных колебаний связи Ti–O соответствует область выше  $460\text{ cm}^{-1}$ . Частота  $430\text{ cm}^{-1}$  относится к валентно-деформационным колебаниям связей Li–O в  $\text{LiO}_4$ , а  $335\text{ cm}^{-1}$  — к колебаниям в  $\text{LiO}_6$ . Ниже  $300\text{ cm}^{-1}$  лежат преимущественно частоты деформационных колебаний связей O–Ti–O ( $235\text{ cm}^{-1}$ ) и O–Li–O ( $160\text{ cm}^{-1}$ ). Наличие в КР-спектре линий с более высокими волновыми числами ( $675$  и  $740\text{ cm}^{-1}$ ) (по сравнению с частотами валентных колебаний связей Ti–O в соединениях с октаэдрической координацией титана ( $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ )) позволило отнести [5] эти частоты к колебаниям связей Ti–O в тетраэдрах  $\text{TiO}_4$ . Однако, поскольку структурные исследования (см. таблицу) показали, что титан занимает только октаэдрические позиции  $16d$ , высокочастотные линии  $675$  и  $740\text{ cm}^{-1}$  следует приписать колебаниям связей Ti–O в октаэдрах  $\text{TiO}_6$ . Кислород в шпинелях  $\text{AB}_2\text{O}_4$  координирован тремя атомами В и одним атомом А (Li в позициях  $8a$ ), поэтому наличие ионов  $\text{Li}^+$  в позиции  $16d$  приводит к неэквивалентности связей Ti–O. Часть связей (Ti–O...Li<sup>+</sup>) становится короче, а частота их колебаний выше, чем частота колебаний связей Ti–O в перовскитах  $\text{ATiO}_3$ .

Перераспределение лития в структуре при нагреве  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  приводит к значительным изменениям положений и интенсивностей линии в КР-спектрах (рис. 3, 4). Уменьшение отношения интенсивностей линий с волновыми числами  $430\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{LiO}_4$ ) и  $340\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{LiO}_6$ ) отражает процесс перехода лития из тетраэдрических позиций  $8a$  в свободные октаэдры  $16c$ . При  $773\text{ K}$  этот переход практически завершен, и в КР спектре регистрируются три линии.

Увеличение интенсивности линии  $\sim 740\text{ cm}^{-1}$  можно объяснить появлением новой моды колебаний связи Ti–O...Li( $16c$ ). Повышение частоты колебаний связей Ti–O в октаэдрах  $\text{TiO}_6$  с  $675$  до  $685\text{ cm}^{-1}$  при  $T > 800\text{ K}$ , вероятно, уже связано с переходом лития из позиций  $16d$  в оставшиеся свободные  $16c$ -узлы. Следствием этого процесса являются усиление кулоновского притяжения ионов  $\text{Ti}^{4+}$  и  $\text{O}^{2-}$  и уменьшение длины связи Ti–O. Две линии колебаний связей Li–O в  $\text{Li}(16d)\text{O}_6$  и  $\text{Li}(16c)\text{O}_6$  при этих температурах сливаются в одну.

2.4. Структурные предпосылки разупорядочения и подвижности ионов лития в  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . В структуре шпинели  $\text{AB}_2\text{O}_4$  изолированные тетраэдры  $\text{AO}_4$  через общие вершины (атомы кислорода) связывают октаэдры  $\text{BO}_6$  в трехмерный каркас. Схема соединения координационных полиэдров в шпинельных структурах показана на рис. 5. Каждая пара октаэдров  $\text{BO}_6$  связана общим ребром. В каркасе имеется 56 пустых тетраэдров двух видов —  $T_1$  ( $8b$ ) и  $T_2$  ( $48f$ ) — и 16 пустых октаэдров  $\text{Oc}$  ( $16c$ ). Занятые катионные позиции имеют общие грани с пустыми полиэдрами: каждая позиция А окружена четырьмя пустыми октаэдрами,

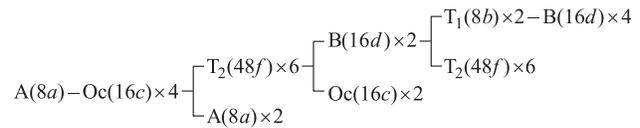
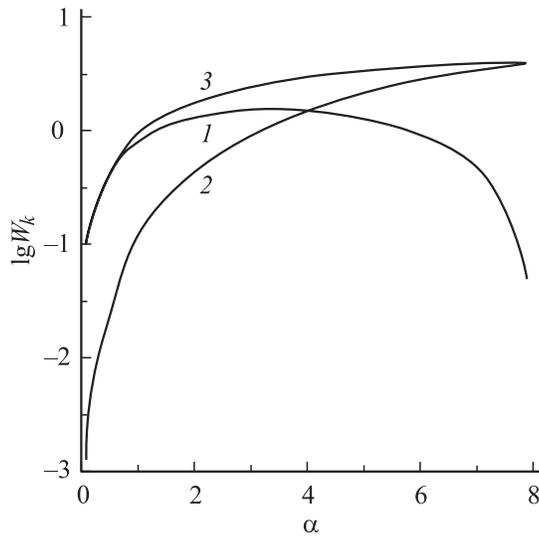


Рис. 5. Соединение координационных полиэдров в шпинельной структуре  $\text{AB}_2\text{O}_4$  [14].

четыре В-позиции окружают тетраэдр  $T_1$ , а два занятых В-октаэдра и два пустых октаэдра — тетраэдр  $T_2$ .

Рассмотрим возможные пути перемещения лития в шпинели  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . При отсутствии вакансий в А-позициях ион  $\text{Li}^+$ , находящийся в А-позиции, через общую грань может попасть в пустой октаэдр, из которого может выйти в пустой  $T_2$ -тетраэдр (схема I) либо переместить Li из соседней А'-позиции в  $\text{Oc}'$ -октаэдр (схема II). Движение лития по обоим цепочкам будет продолжаться до тех пор, пока он не займет „случайную“ вакансию в позиции А'', образованную после ухода другого движущегося иона лития. Энергия активации миграции ионов лития по этим путям выше, чем энергия перемещения лития из А-позиции в пустой октаэдр, так как ионы лития, движущиеся через позицию  $T_2$ , будут отталкиваться многозарядными ионами  $\text{Ti}^{4+}$ , находящимися в соседних В-позициях; в другом случае их будут отталкивать ионы  $\text{Li}^+$  в позициях А'. Тем не менее представляется, что эта энергия активации меньше, чем энтальпия образования термодинамически стабильных вакансий в А-позициях за счет перехода ионов лития в пустые октаэдрические позиции с ростом температуры. О том, по какой именно схеме (I или II) будет перемещаться ион  $\text{Li}^+$ , может свидетельствовать низкотемпературный участок кривой  $\lg \sigma(T^{-1})$  с энергией активации проводимости  $E_a \sim 0.6\text{ eV}$ .

Существенный рост проводимости в  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  выше  $450\text{ K}$  указывает на появление вакансий в позициях  $8a$  —  $V(8a)$  — в результате перехода части лития  $\alpha$  в пустые октаэдры  $16c$  —  $V(16c)$ . Таким образом становятся возможными перемещения катионов по траекториям  $\dots \rightarrow \text{Li}(8a) \rightarrow V(16c) \rightarrow V(8a) \rightarrow \dots$  (схема III) и  $\dots \rightarrow \text{Li}(16c) \rightarrow V(8a) \rightarrow V(16c) \rightarrow \dots$  (схема IV). Вероятность прыжка по схеме III пропорциональна произведению концентрации носителей заряда — ионов  $\text{Li}^+$  в позициях  $8a$  — на долю свободных промежуточных позиций  $((16 - \alpha)/16)$  и долю доступных мест — вакансий в позициях  $8a$  ( $\alpha/8$ ):  $W_3 \sim (8 - \alpha)(1 - \alpha/16)(\alpha/8)$ . Вероятность прыжка по схеме IV пропорциональна произведению концентрации ионов  $\text{Li}^+$  в позициях  $16c$  ( $\alpha$ ) на долю промежуточных позиций — вакансий в позициях  $8a$  ( $\alpha/8$ ) — и долю доступных мест (оставшиеся свободные позиции  $16c$ ):  $W_4 \sim \alpha(\alpha/8)(1 - \alpha/16)$ . Зависимости  $\lg W_{3,4}$  и  $\lg(W_3 + W_4)$  от  $\alpha$  приведены на рис. 6. При близких энергиях активации подвижности ионов  $\text{Li}^+$  по этим двум схемам и небольших  $\alpha$  литиевая проводимость будет определяться миграцией лития по



**Рис. 6.** Вероятности перемещения ионов лития по различным траекториям в зависимости от концентрации лития в позициях 16c. 1 —  $\lg W_3$ , 2 —  $\lg W_4$ , 3 —  $\lg(W_3 + W_4)$ .

схеме III; в широком диапазоне изменения  $\alpha$  в переносе участвуют ионы лития в обеих позициях.

После того как половина лития перейдет из позиций  $8a$  в позиции  $16c$ , доминирующим станет движение катионов по схеме IV. Наименьшая (0.3 eV) энергия активации ионной проводимости вблизи 800 К соответствует энергии миграции лития по схеме IV и свидетельствует о полном превращении структуры шпинели  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  в структуру типа NaCl с упорядоченными катионными вакансиями в позиции  $16c$  (пр. гр.  $Fd\bar{3}m$ ). Кристаллохимическая формула запишется в виде  $[\text{Li}\square]_{16c}[\text{Li}_{0.33}\text{Ti}_{1.67}]_{16d}\text{O}_4$ , где  $\square$  — вакансия. Согласно результатам теоретико-группового анализа, выполненного для  $\text{Li}_2\text{MCl}_4$  с подобным распределением катионов [10], в КР-спектре активными должны быть четыре моды ( $A_{1g}$ ,  $E_g$  и  $2F_{2g}$ ) вместо пяти мод, характерных для шпинели ( $A_{1g}$ ,  $E_g$  и  $3F_{2g}$ ). В КР-спектре  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  при 873 К мы явно наблюдаем три моды.

Переход лития из позиций  $16d$  в пустые октаэдры  $16c$ , наиболее вероятно, является причиной резкого повышения электропроводности при  $T > 800$  К. В хлоридах  $\text{Li}_2\text{MCl}_4$  высокотемпературный фазовый переход связывают с превращением структуры NaCl с упорядоченными катионными вакансиями в разупорядоченную структуру, при этом КР-спектр выше температуры фазового перехода содержит только одну линию  $A_{1g}$  [10]. Поскольку при таком переходе требуется перераспределение и многозарядных катионов по октаэдрическим позициям, а диффузия ионов  $\text{Ti}^{4+}$  в случае  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  маловероятна, можно полагать, что высокотемпературный излом на кривой электропроводности при  $\sim 1050$  К соответствует окончанию второго фазового перехода, в результате которого литий полностью переходит из позиций  $16d$  в позиции  $16c$ . Кристаллохимическая формула  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

запишется тогда в виде  $[\text{Li}_{1.33}\square_{0.67}]_{16c}[\text{Ti}_{1.67}\square_{0.33}]_{16d}\text{O}_4$ . Наличие трех мод в КР-спектре при 973 К показывает, что структура  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  не превращается в разупорядоченную структуру NaCl с одной дефектной октаэдрической катионной подрешеткой. Вместе с тем уменьшение интенсивности линии  $\sim 350\text{ cm}^{-1}$  при переходе от 873 к 973 К указывает на разупорядочение литиевой подрешетки.

Вероятность миграции ионов  $\text{Li}^+$  из позиций  $16c$  в свободные октаэдры  $16c$  при  $T > 800$  К резко увеличивается, так как их путь может проходить не только через вакантные позиции  $8a$  (рис. 6), но и через часть вакантных тетраэдрических позиций  $48f$  —  $V(48f)$ , рядом с которыми имеется вакансия в позициях  $V(16d)$ . Наличие вакансий в титановой подрешетке ранее было зафиксировано в структуре рамсделита  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  [15], состав которого близок к  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . В спектрах ЯМР  $^7\text{Li}$  в  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  наблюдается один пик, отвечающий одному сорту кристаллографических позиций для катионов  $\text{Li}^+$  [16].

Отметим, что значения ионной проводимости в  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  [17,18] и  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  при  $\sim 1000$  К довольно близки. Движению лития по траектории  $\dots \rightarrow \text{Li}(16c) \rightarrow V(48f) \rightarrow V(16c) \rightarrow \dots$  соответствует энергия активации  $\sim 0.5$  eV. Это значение заметно больше, чем энергия активации подвижности лития по схеме IV, так как в одной из двух позиций В, окружающих тетраэдр  $T_2(48f)$ , находится ион  $\text{Ti}^{4+}$ . Увеличение энергии активации литиевой проводимости при  $T > 1150$  К можно связать с вовлечением в ионный перенос остальных тетраэдрических позиций  $T_2(48f)$ , окруженных двумя октаэдрами  $\text{TiO}_6$ . Кулоновское взаимодействие движущихся ионов лития с неподвижными катионами при этом сильно возрастает.

Таким образом, проведенные исследования показали, что в шпинельной структуре  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  в процессах диффузии участвуют как ионы  $\text{Li}^+$ , находящиеся в регулярных позициях  $8a$ , так и „межузельные“ ионы в позициях  $16c$ . В высокотемпературных модификациях  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , построенных на основе структуры каменной соли, носителями заряда являются катионы  $\text{Li}^+$  в позициях  $16c$ : в области средних температур перенос идет через вакантные тетраэдрические позиции  $8a$ ; выше 800 К доступными для миграции становятся позиции  $48f$ .

## Список литературы

- [1] G.H. Jonker. Trabajos de la Tercera Reunion International Sobre Reactividad de la Solidas. Madrid (1957). V. 1. P. 413.
- [2] G. Blasse. Philips Res. Repts. Suppl. **3**, 121 (1964).
- [3] G. Izquierdo. A.R. West. Mat. Res. Bull. **15**, 1655 (1980).
- [4] T. Ohzuku, A. Veda. Solid State Ion. **69**, 201 (1994).
- [5] Е.В. Проскуракова, О.И. Кондратов, Н.В. Поротников, К.И. Петров. ЖНХ **28**, 6, 1402 (1983).
- [6] Н.В. Поротников, Н.Г. Чабан, К.И. Петров. Изв. АН СССР. Неорган. материалы **18**, 6, 1066 (1982).

- [7] R. Kanno, Y. Tzkeda, A. Takahashi, O. Yamamoto, R. Suyama, S. Kume. *J. Sol. Stat. Chem.* **71**, 196 (1987).
- [8] C. Cros, L. Hanebali, L. Latié, G. Villeneuve, W. Gang. *Solid State Ion.* **9/10**, 139 (1983).
- [9] J.L. Soubeyroux, C. Cros, W. Gang, R. Kanno, M. Pouchard. *Solid State Ion.* **15**, 293 (1985).
- [10] K. Wussow, H. Haeuseler, P. Kuske, W. Schmidt, H.D. Lutz. *J. Sol. Stat. Chem.* **78**, 117 (1989).
- [11] R. Kanno, Y. Takeda, O. Yamamoto. *Solid State Ion.* **28–30**, 1276 (1988).
- [12] M. Partik, H.D. Lutz. *Mat. Res. Bull.* **32**, 8, 1073 (1997).
- [13] J. Rodrigues-Carvajal. *Physica B* **192**, 55 (1993).
- [14] B. Zachau-Christiansen, K. West, T. Jacobsen, S. Atlung. *Solid State Ion.* **40/41**, 580 (1990).
- [15] I. Abrahams, P.G. Bruce, W.I.F. David, A.R. West. *J. Sol. Stat. Chem.* **78**, 170 (1989).
- [16] S. Garnier, C. Bohnke, O. Bohnke, J.L. Fourquet. *Solid State Ion.* **83**, 323 (1996).
- [17] J.B. Boyce, J.C. Mikkelsen. *Solid State Commun.* **31**, 741 (1979).
- [18] А.П. Можяев, Ю.А. Памятных, Ю.Д. Третьяков. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы* **16**, 12, 2193 (1980).