

**ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА СИНТЕЗИРОВАННЫХ
ПОРОШКОВ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ НА УДЕЛЬНУЮ ЕМКОСТЬ
ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ**

Пентатитанат лития $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (ПТЛ) является перспективным анодным материалом, альтернативным традиционным материалам на основе графита и углерода, применяемым в литий-ионных аккумуляторах электромобилей и портативных электрических устройств, поскольку обладает высокой термостойкостью, отличной стабильностью цикла и высокой плотностью тока [1].

Только хорошо окристаллизованный ПТЛ, способный интеркалировать Li^+ , демонстрирует высокую зарядную емкость (которая близка к теоретическому значению $175 \text{ мАч}\cdot\text{г}^{-1}$) и хорошую циклическую стабильность. С другой стороны, только нанокристаллический ПТЛ с высокой удельной поверхностью и коротким диффузионным путем ионов лития способен быстро заряжаться/разряжаться. Таким образом, необходим компромисс между двумя противоположными требованиями [2].

За последнее десятилетие опубликовано большое количество работ, посвященных улучшению характеристик ПТЛ, в частности, повышению электронной проводимости и скорости диффузии, удельной емкости и циклической устойчивости [3]. Эти исследования можно сгруппировать по следующим направлениям: получение наноструктурированных материалов, контроль морфологии, модификация поверхности, легирование и создание композитов.

Пентатитанат лития обычно синтезируют твердофазным, золь-гель, гидротермальным/сольвотермическим, микро-эмульсионным методами, а также методами сжигания растворов прекурсоров. Одним из относительно простых и экспрессных методов, относящихся к последней группе, который позволяет снизить температуру синтеза пентатитаната лития по сравнению с твердофазным методом, является глицин-нитратный метод [4]. Образцы ПТЛ, синтезированные этим методом, являются наноструктурированными и имеют высокую электронную проводимость.

В ряде работ, в частности [5], упоминается, что для достижения высоких значений разрядной емкости, образцы должны быть гетерофазными, то есть иметь в своем составе не только $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, но и

Li_2TiO_3 , содержание которого составляет до 5%, что достигается введением избытка прекурсора лития на стадии смешения компонентов или при приготовлении исходного раствора. В ряде других статей, напротив, утверждается, что наилучшими характеристиками обладает материал, содержащий монофазный $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, либо примесь фазы рутила.

Целью данной работы является синтез глицин-нитратным методом порошков пентатитаната лития с разным фазовым составом и исследование их электрохимических характеристик.

В качестве прекурсоров пентатитаната лития использовали тетрабутилат титана марки «тех» (ТУ 6-09-2738-75) и карбонат лития «хч», в качестве органических реагентов – глицин (Gly) «ч» (ГОСТ 5860-75) и лимонную кислоту ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) «имп» (CAS 77-92-9).

Смешанный водно-органический раствор готовили следующим образом. Необходимое количество тетрабутилата титана подвергали гидролизу, полученный продукт промывали дистиллированной водой и этанолом, после чего растворяли в концентрированной азотной кислоте «осч». В полученный раствор вводили карбонат лития, добавляли лимонную кислоту ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7/\text{Ti} = 1$) и глицин ($\text{Gly}/\text{NO}_3 = 0.6$). Раствор упаривали при 80°C до получения геля и помещали в нагретую до 500°C муфельную печь. После завершения реакции проводили термообработку порошка при 700°C в течение 2 ч. Полученные порошки с разным фазовым составом (дифрактометр D2 PHASER, Bruker):

ЛТО-1 – содержащий ~2% фазы рутила;

ЛТО-2 – монофазный $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$;

ЛТО-3 – содержащий ~2% фазы Li_2TiO_3 ;

использовали для изготовления электрохимических ячеек (80% ПТЛ, 5% поливинилденфторид $(\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2)_n$, 15% ацетиленовая сажа): смешивали с н-метил-2-пирролидоном и наносили равномерным слоем (300 нм) на алюминиевую фольгу, после сушки при 80°C вырезали электроды; сборку осуществляли в аргоновом боксе, в качестве электролита использовали LiPF_6 , в качестве катода – металлический литий.

Измерение удельной емкости и циклируемости электрохимических ячеек при различных скоростях разряда проводили на потенциостате-гальваностате СТ-4008-5V10mA-164 Lab Equipment Battery Cell Tester For Coin Cell. На рис. 1. представлена зависимость удельной емкости синтезированных образцов с разным фазовым составом.

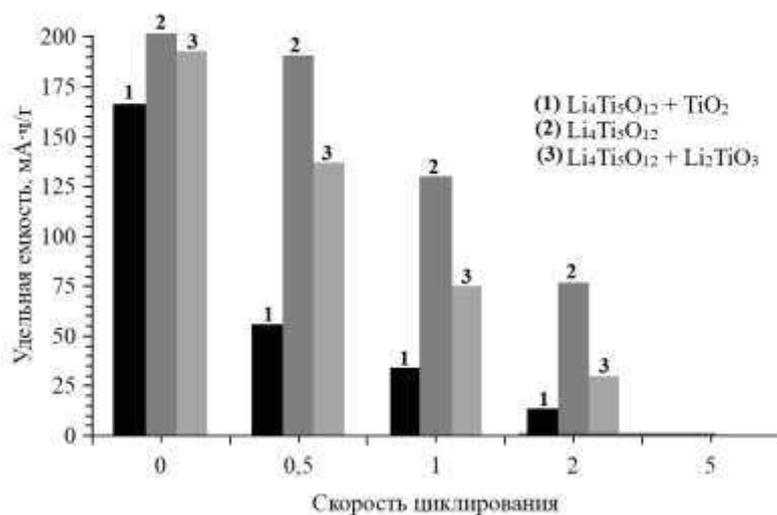


Рис. 1. Зависимость удельной емкости образцов при различных скоростях циклирования: 1 – LTO-1; 2 – LTO-2; 3 – LTO-3

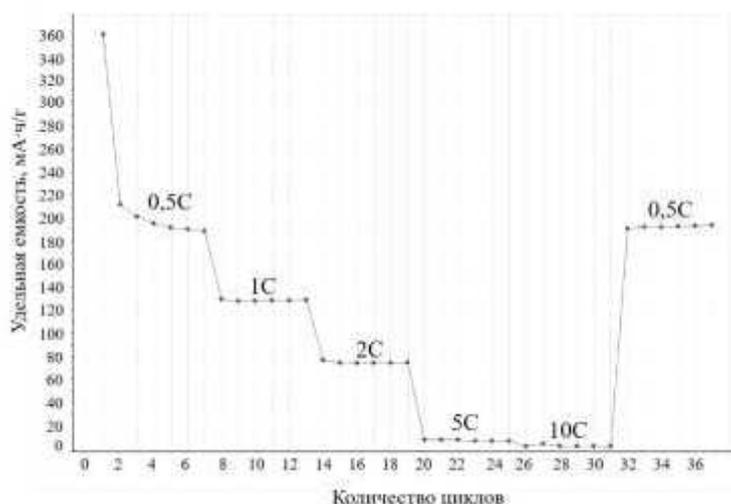


Рис. 2. Циклические характеристики монофазного образца LTO-2 при различных скоростях циклирования

Полученные нами данные свидетельствуют о том, что наилучшие показатели демонстрирует монофазный образец LTO-2. Начальная емкость составляет 360 мА·ч/г, при циклировании этот образец демонстрирует стабильные характеристики (рис. 2).

При скорости циклирования 0,5С емкость материала составляет 190 мА·ч/г после 40 циклов. Увеличение скорости циклирования, также, как и для образцов LTO-1 и LTO-3, приводит к снижению емкости материала и при высоких скоростях (5С и 10С) она близка к нулю.

Результаты проведенных исследований позволяют заключить, что глицин-нитратный метод является эффективным методом синтеза порошков ПТЛ разного состава, а лучшими электрохимическими свойствами обладает монофазный $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Li D., Shen G., Zhao W. et al, Synthesis of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ with theoretical capacity in Li_2CO_3 -ammonia-ballmilling system // *Materials Research Bulletin*. 2019. V. 114. P. 177-183.
2. Zúkalová M., Fabián M., Klusáčková M. et al. Li insertion into $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spinel prepared by low temperature solid state route: Charge capability vs surface area // *Electrochimica Acta*. 2018. V. 265. P. 480-487.
3. Zhao B., Ran R., Liu M., Shao Z. A comprehensive review of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -based electrodes for lithium-ion batteries: The latest advancements and future perspectives // *Materials Science and Engineering*. 2015. V. 98. P. 1-71.
4. Prakash A.S., Manikandan P., Ramesha K. et al Solution-combustion synthesized nanocrystalline $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as high-rate performance Li-ion battery anode // *Chemistry of Materials*. 2010. V. 22. P. 2857-2863.
5. Humaira S.B., Dalaver H.A., Shafiq U., Bilal A. 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 // *J. Phys. Chem*. 2016. V. 18. P. 9553-9561.