

Полховская О.В., Мацукевич И.В, Кулёмин Д.А.
(Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси)

ТИТАНАТЫ ЛИТИЯ $\text{Li}_2\text{MTi}_3\text{O}_8$ (M – Co, Cu, Zn) КАК АНОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ БАТАРЕЙ

В настоящее время остро стоит вопрос хранения накопленной энергии, что обусловлено плавным переходом к возобновляемым источникам энергии, таким как солнечные батареи, ветряные электростанции, гидроэлектростанции, которые имеют периодический характер производства энергии. А также особо значимой является проблема хранения энергии в случаях аварий в энергосистемах.

В настоящее время разработано много способов хранения электроэнергии в больших масштабах: гидроаккумуляторы, сжатый воздух, расплавленная соль, проточные батареи, термальные хранилища, супермаховики, – однако приоритет отдаётся строительству обычных электрохимических аккумуляторов [1].

Титанаты со шпинельной структурой $\text{Li}_2\text{MTi}_3\text{O}_8$ (M – двухвалентный металл) привлекают внимание исследователей как анодные материалы ввиду их высокой добротности и устойчивости после многократных циклов зарядки/разрядки [2–3]. Кристаллическую структуру $\text{Li}_2\text{MTi}_3\text{O}_8$ можно представить в общем виде AB_2O_4 следующим образом $(\text{Li}_{0,5}\text{M}_{0,5})^{\text{tet}}[\text{Li}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}]^{\text{oct}}\text{O}_4$ [5], т. е. часть ионов лития и ионы двухвалентного металла занимают тетраэдрическое положение, а оставшиеся ионы лития и ионы титана – октаэдрическое. За счёт этого формируются так называемые тоннели, в которые ионы лития свободно инеркалируют, при этом деформационные изменения практически полностью отсутствуют, таким образом, такая структура обуславливает повышенную устойчивость по отношению к процессу образования литиевых дендритов.

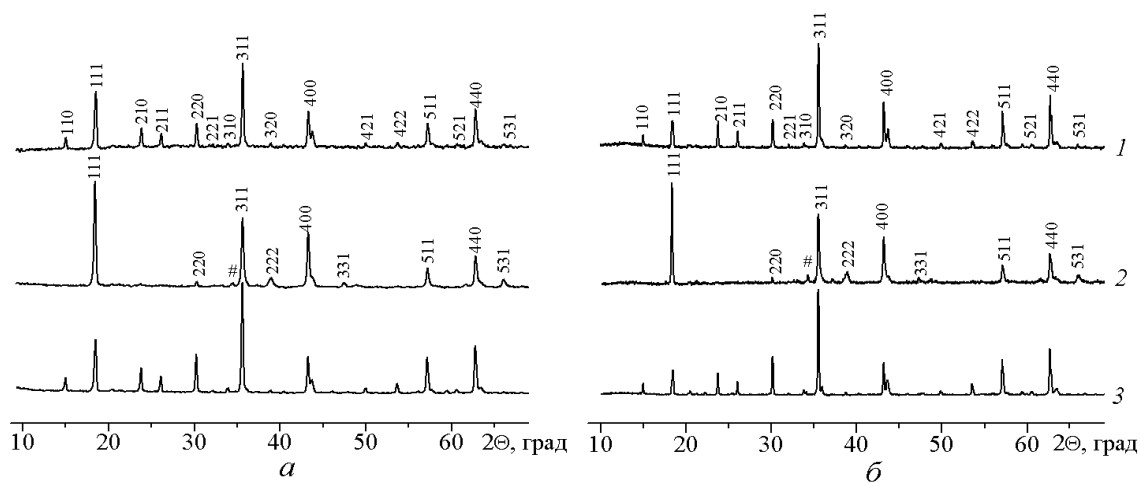
В настоящей работе золь-гель методом и методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС-метод) из глицин-цитрат-нитратных механических смесей синтезированы порошки титанатов $\text{Li}_2\text{MTi}_3\text{O}_8$ (M – Co, Cu, Zn). Был определен лучший метод синтеза на данном этапе эксперимента.

Для получения титанатов $\text{Li}_2\text{MTi}_3\text{O}_8$ (M – Co, Cu, Zn) золь-гель методом в изопропиловом спирте растворяли тетрабутоксититан ($\text{CM}(\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4) \approx 2,6 \text{ M}$), далее в стехиометрическом соотношении добавляли нитраты лития и кобальта (меди или цинка), а также лимонную кислоту, взятую с 20 %-ым избытком ($n(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)/\Sigma n(\text{Me}) \approx 1,2/1$). После длительного перемешивания растворы упаривали при дальнейшем постоянном перемешивании на магнитной мешалке ИКА С-

MAG HS-7. В ходе испарения растворы загустевали и превращались в гель, который далее вспенивался. Ксерогель длительное время выдерживали при температуре 350°C, перетирали до однородного порошка, который прокаливали в течение 3 ч. при температурах 600°C и 1100°C. Далее полученные после термообработки порошки измельчали с помощью настольной вибрационной мельницы DDR-GM 9458.

В случае СВС-метода получения из механических смесей в ступке смешали предварительно измельченные исходные нитраты, лимонную кислоту и глицин ($n(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)/n(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}) \approx 1/1$). Далее к этой смеси добавляли тетрабутоксититан и растиранием доводили до однородной массы, которую термообработывали на электроплитке при температуре около 200°C. Смесь в виде пасты превращалась в гель, который в какой-то момент начинал гореть, после чего образовывался ксерогель. Температура СВС росла вплоть до 800°C. Последующую термообработку ксерогеля проводили в течение 3 ч при температуре 500–1100°C, далее подвергали тщательному помолу с помощью настольной вибрационной мельницы DDR-GM 9458.

По результатам РФА (рисунок 1) после завершения синтеза при температуре 1100°C все кобальт- и цинксодержащие титанаты лития



– Li_2TiO_3

Рисунок 1 – Рентгеновские дифрактограммы титанатов лития $\text{Li}_2\text{MTi}_3\text{O}_8$ (M – Co (1), Cu (2), Zn (3)), полученных золь-гель методом (а) и СВС-методом из механических глицин-цитрат-нитратных смесей (б)

были однофазными в пределах точности РФА и имели структуру $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$ с кристаллической решеткой типа шпинели (пространственная группа P_{4332}), а медьсодержащие титанаты лития имели структуру $\text{Li}_2\text{CuTi}_3\text{O}_8$ и характеризовались присутствием включений примесной фазы Li_2TiO_3 . Параметр элементарной ячейки синтезированных сложных оксидов составил 0,8357–0,8375 нм.

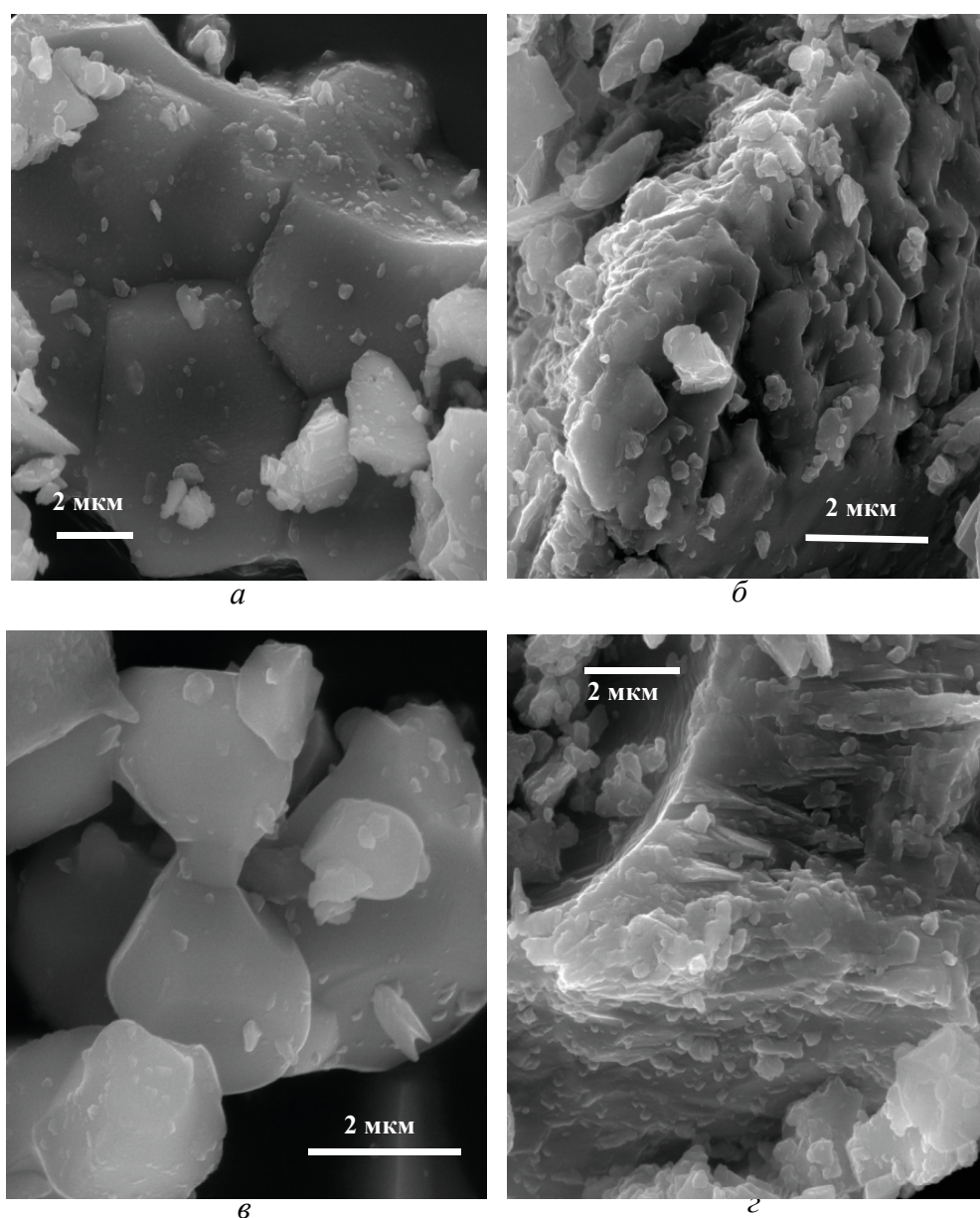


Рисунок 2 – Электронные микрофотографии титанатов лития $\text{Li}_2\text{MTi}_3\text{O}_8$ (M – Co (a, в), Cu (б, г)), полученных золь-гель методом (a, б) и СВС-методом из механических глицин-цитрат-нитратных смесей (в, г)

Размеры кристаллитов титанатов лития $\text{Li}_2\text{MTi}_3\text{O}_8$ (M – Co, Cu, Zn) варьировались в пределах 80–250 нм и незначительно изменялись в зависимости от метода получения. В тоже время размеры преобладающей фракции вторичных частиц значительно зависели от метода получения – порошки титанатов лития, полученные СВС-методом из механических глицин-цитрат-нитратных смесей, характеризовались

меньшими размерами спеченных агрегатов и меньшим величинами насыпной плотности. По результатам исследования текстуры титанатов лития методом низкотемпературной статической адсорбции-десорбции азота установлено, что полученные порошки являются мезопористыми со средним диаметром пор 2,4–4,3 нм. Значения удельной поверхности изученных материалов составляли 6–12 м²/г и незначительно зависели от химического состава, а в случае Li₂CoTi₃O₈, полученного СВС-методом были в два раза большими, чем для порошка, полученного золь-гель методом.

На микрофотографиях порошков Li₂CoTi₃O₈ и Li₂CuTi₃O₈, полученных различными методами, видно, что медьсодержащий титанат лития имеет большую спекаемость (рисунок 2), а при сравнении рисунков *a* и *b* можно заметить, что спеченные агломераты сложных оксидов, полученных золь-гель методом, несколько больше, чем зерна, характерные для порошков титанатов лития, полученных СВС-методом из механических глицин-цитрат-нитратных смесей.

Таким образом, данные результаты указывают на то, что более технологичным методом получения шпинелей Li₂MTi₃O₈ (М – двухвалентный металл) по сравнению с золь-гель методом является СВС-метод из механических глицин-цитрат-нитратных смесей, так как он характеризуется явным преимуществом – отсутствием органического или другого растворителя, а также позволяет получить более активные порошки с большей удельной поверхностью и меньшей степенью агрегации частиц. Очевидно, при введении в исходную смесь глицина увеличивается образование газообразных продуктов в процессе реакции, что приводит к формированию более рыхлого порошка.

ЛИТЕРАТУРА

1. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://hightech.fm/2017/10/30/energy-storage-3>. – Дата доступа: 14.12.2018.
2. Low temperature sintering of high permittivity Ca-Li-Nd-Ti microwave dielectric ceramics with BaCu(B₂O₅) additives / Fang L. [et al.] // J. of All. and Comp. □ 2017. □ Vol. 693. – P. 843–852.
3. Hong, Z. Layered titanate nanostructures and their derivatives as negative electrode materials for lithium-ion batteries / Z. Hong, M. Wei // J. Mater. Chem. A. – 2013. – Vol. 1, № 14. – P. 4403 – 4414.