

И.В. Мацукевич<sup>1</sup>, А.И. Кулак<sup>1</sup>, С.Г. Мохаммед<sup>2</sup>

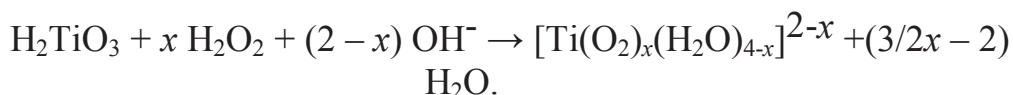
<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии  
Национальной академии наук Беларуси

<sup>2</sup>Таббинский институт металлургических исследований

## ГЛИЦИН-ЦИТРАТ-НИТРАТНЫЙ СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ШПИНЕЛИ $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$

Титанаты лития  $\text{Li}_2\text{MTi}_3\text{O}_8$  ( $M$  – двухвалентный металл) со структурой шпинели являются перспективными в качестве материала для создания анодов литий-ионных батарей. Наличие сформированной в тетраэдрических позициях ионами лития и двухвалентного металла (Co, Cu, Zn, Mg) трехмерной сети каналов обеспечивает эффективную интеркаляцию лития при весьма незначительных (менее 1%) изменениях параметров элементарной ячейки и позволяет достичь высокой устойчивости к многократным зарядно-разрядным циклам. Кроме того, титанаты лития перспективны для приготовления высокотемпературной микроволновой керамики, обладающей весьма низкими значениями диэлектрических потерь при относительно высоких значениях диэлектрической проницаемости.

Порошки титанатов  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$  получали золь-гель методом и методами самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС-метод) из глицин-цитрат-нитратных механических и водных смесей. Первые два метода синтеза и основные методики исследования материалов описаны в работе [1]. При получении титаната лития-кобальта СВС-методом из водных растворов в первую очередь перевели метатитановую кислоту  $\text{H}_2\text{TiO}_3$  в растворимую форму в результате ее реакции с некоторым избытком перекиси водорода в щелочной среде:



В качестве подщелачивающего агента использовали концентрированный раствор аммиака  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (ос. ч.). После образования прозрачного раствора добавляли к нему нитраты лития и кобальта в стехиометрическом соотношении, глицин и лимонную кислоту в мольном соотношении 1/1. После длительного перемешивания и получения прозрачных однородных растворов

проводили их выпаривание при постоянном перемешивании на магнитной мешалке ИКА С-MAG HS-7, после образования геля процесс СВС проводили на электроплитке до самовозгорания. Образовавшийся ксерогель выдерживали при температуре 350°C в течение 4 ч, перетирали до однородного порошка и прокаливали в течение 3 ч при 600°C и 1100°C с последующим измельчением настольной вибрационной мельницей DDR-GM 9458.

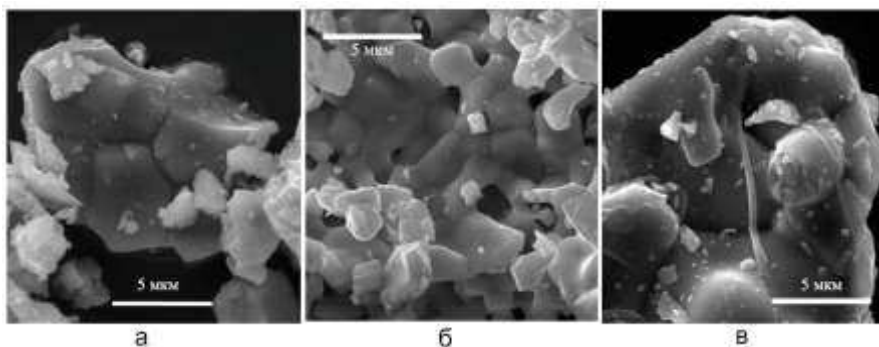
Для изготовления катода титанат лития  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$ , синтезированные СВС-методом из глицин-цитрат-нитратных смесей, смешивали с проводящим материалом Super-P и и поливинилиденфторидом, растворенным в N-метил-2-пирролидоне, в массовом соотношении 7 : 2 : 1 до образования гомогенной смеси, которую равномерно наносили на медную фольгу и сушили в течение 12 часов при температуре 80°C. Далее был изготовлен электрод диаметром 16 мм.

Для измерения электрохимических характеристик в качестве катода были использованы монетные ячейки R2032 с металлическим литием, в качестве электролита использовали 1 М раствор  $\text{LiPF}_6$  в этиленкарбонате и диметилкарбонате, взятые в объемном соотношении 1/1. Электрохимическая ячейка была собрана в перчаточном боксе в атмосфере аргона и выдержана сутки при комнатной температуре. Циклические вольтамперограммы были получены при постоянной скорости развертки потенциала 5 мВ/с в диапазоне потенциалов от 0,01 до 3,0 В. Гальваностатические зарядно-разрядные характеристики исследовались на установке для тестирования химических источников тока NEWARE BTS-4000 при разной плотности тока (100, 200, 500, 1000 мА/г).

По результатам РФА после завершения синтеза при температуре 1100°C все кобальт- титанаты лития, полученные золь-гель и СВС-методами, 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  $P4_332$ ). Параметр элементарной ячейки синтезированных сложных оксидов составил 0,8365–0,8375 нм. По результатам исследования порошков титанатов методом низкотемпературной адсорбции-десорбции молекулярного азота установлено, что они являются мезопористыми со средним диаметром пор 2,4–3,8 нм. Значения удельной поверхности изученных материалов составили 6–13 м<sup>2</sup>/г, причем в случае  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$ , полученного СВС-методом были в два раза большими, чем для порошка, полученного золь-гель методом.

Для порошков  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$  спеченные агломераты сложных оксидов, полученные СВС-методом из водных смесей, характеризовались намного большими размерами по сравнению со спеченными агломератами титаната лития-кобальта, полученного золь-гель методом, и значительно превышали размеры зерен порошков  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$ , полученных СВС-методом из механических глицин-цитрат-нитратных смесей (рис. 1).

Полученные результаты свидетельствуют, что СВС-метод синтеза более технологичным, поскольку он характеризуется явным преимуществом – отсутствием растворителя и позволяет получать порошки с большей удельной поверхностью и меньшей степенью агрегации частиц. Поэтому для изготовления анода был выбран титанат лития-кобальта, полученный СВС-методом из механических глицин-цитрат-нитратных смесей.

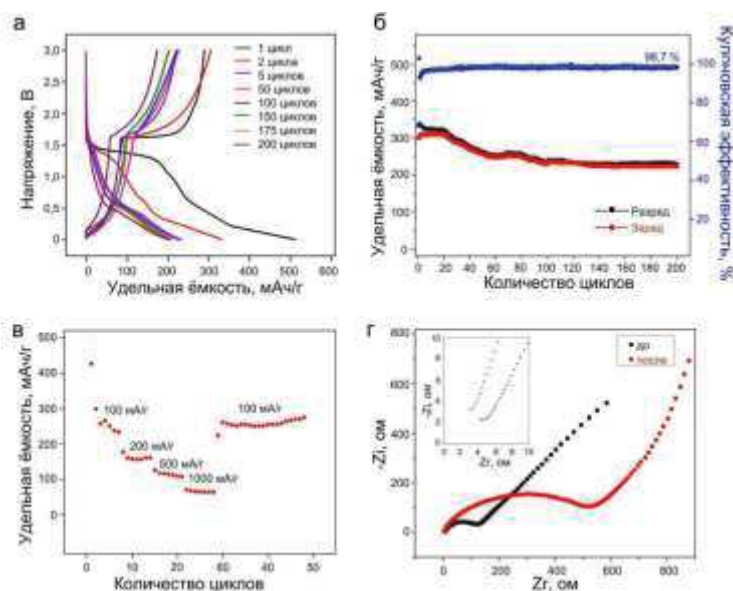


**Рисунок 1. – Электронные микрофотографии титанатов  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$ , полученных золь-гель методом (а), СВС-методом из механических глицин-цитрат-нитратных смесей (б), СВС-методом из водных смесей (в)**

Рисунок 2 а демонстрирует кривые разряда-заряда электрода, полученного на основе  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$ , при этом его поведение при первом разряде значительно отличается от поведения в последующих циклах и показывает емкость, превышающую  $500 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$ , а после многократного циклирования удельная емкость составляет около  $200 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$ , что связано с процессами формирования твердоэлектролитной пленки на границе электрод-электролит и восстановлением электролита на первом цикле. Электрод, изготовленный на основе титанатов  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$  показали хорошую стабильность, при этом зарядная и разрядная емкости были примерно одинаковыми – около  $250 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$ , а кулоновская эффективность сохраняет высокое значение на уровне  $98,7 \%$  (рис. 2 б). При различных плотностях тока стабильность удельной емкости электрода сохраняется (рис. 2 в). В соответствии с

результатами спектроскопии электрохимического импеданса (рис. 2 г) после многократного циклирования значительно увеличилось сопротивление переносу заряда по сравнению с исходным анодным материалом на основе  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$ .

По результатам исследования установлено, что более технологичным методом получения шпинелей  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$  является СВС-метод из механических глицин-цитрат-нитратных смесей, так как он характеризуется явным преимуществом – отсутствие растворителя, а также позволяет получить более активные порошки с большей удельной поверхностью и меньшей степенью агрегации частиц. Результаты исследований электрохимических свойств для титаната лития-кобальта, полученного СВС-методом из глицин-цитрат-нитратных смесей, показали, что приготовленный электрод на основе кобальтсодержащего титаната лития имеет высокую зарядную емкость – более  $250 \text{ mA} \cdot \text{ч/г}$  при плотности тока  $100 \text{ mA/г}$  и высокую циклическую стабильность.



**Рисунок 2. – Зарядно-разрядные циклы, зависимость удельной емкости и кулоновской эффективности от количества циклов (б), удельная емкость при различной плотности тока (в), спектры электрохимического импеданса системы «анод на основе  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$  / электролит» (г) до и после 200 циклов**

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Мацукевич И.В. Получение титанатов лития методами золь-гель и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / И.В. Мацукевич [и др.] // Доклады НАН Беларуси. □ 2020. – Т. 64, № 1. – С.