

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ФАЗЫ $\text{Li}_3\text{Ti}_{0.75}(\text{MoO}_4)_3$ С ЛИОНСИТОВОЙ СТРУКТУРОЙ

© 2020 г. Д. Сарита*

Химический факультет, Технологический институт Чайтанья Бхарати, Хайдарабад, 500075 Индия

*e-mail: sarithaiitm@gmail.com

Поступила в редакцию 19.07.2019 г.

После доработки 10.10.2019 г.

Принята к публикации 10.12.2019 г.

Соединение $\text{Li}_3\text{Ti}_{0.75}(\text{MoO}_4)_3$ кристаллизуется в структуре типа лионсита. Структура была получена методом твердофазной реакции. Впервые в образец было выполнено электрохимическое введение лития. Предварительные исследования были проведены для анализа образца в качестве электродного материала для литий-ионных аккумуляторов. Зарядно-разрядные кривые показывают, что в образец внедряется 4.8 Li при разряде до 1.5 В и при заряде наблюдается выделение 3.3 Li. Обратимая емкость 112 мА ч/г наблюдается после 25 циклов.

Ключевые слова: электрохимические исследования, электродный материал, $\text{Li}_3\text{Ti}_{0.75}(\text{MoO}_4)_3$, XRD, внедрение лития, емкость, зарядно-разрядные исследования

DOI: 10.31857/S0424857020080058

ВВЕДЕНИЕ

LiCoO_2 и LiMn_2O_4 являются известными катодными материалами для литий-ионных батарей [1, 2]. Низкая цена, лучшие электрохимические результаты вдохновляют ученых исследовать полианионные соединения в качестве опции для материалов положительного электрода. Оливин LiFePO_4 , насикон $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_2\text{Ni}_2(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Li}_2\text{Co}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ представляют собой известные примеры слоистых анионных соединений, которые рассматриваются как электродные материалы [3–6]. Преимущество использования молибдатных и ванадатных групп в полианионных соединениях достигается благодаря окислительно-восстановительным парам $\text{Mo}^{6+}/\text{Mo}^{4+}$ и $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$, а также благодаря стабилизации структуры при циклировании по сравнению с сульфатными и фосфатными группами. Следовательно, молибдатные и ванадатные группы способны обеспечивать емкость [7–9]. Это приводит к высокой теоретической удельной емкости. Разнообразные электродные материалы на основе титана считаются достойным материалом отрицательного электрода для литий-ионных аккумуляторов благодаря хорошей обратимости окислительно-восстановительной пары $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ [10, 11]. Исходя из вышеизложенных соображений, оксиды на основе титана и молибдена рассматриваются в качестве эффективных положительных электродов [7–11]. $\text{Li}_3\text{Ti}_{0.75}(\text{MoO}_4)_3$ кристаллизуется в струк-

туре лионитового типа с ромбической системой. Он имеет четыре атома на элементарную ячейку. Лионситная структура относится к последней категории оксидов. Рассчитанные параметры решетки этого соединения хорошо согласуются с литературой. Кристаллическая структура $\text{Li}_3\text{Ti}_{0.75}(\text{MoO}_4)_3$ показана на рис. 1. Структура состоит из одного тригонального призматического узла LiO_6 , окруженного двумя разнородными изолированными тетраэдрами MoO_4 [12, 13]. Псевдогексагональные туннели создаются путем соединения краевых тригональных призм LiO_6 и октаэдров $(\text{Li}/\text{Ti})\text{O}_6$ вдоль оси a . В последнее время полианионные соединения, такие как $\text{Li}_3\text{V}(\text{MoO}_4)_3$ [14], $\text{Li}_3\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$ [15] и $\text{Li}_2\text{Ni}_2(\text{MoO}_4)_3$ [16], были описаны в качестве электродных материалов для литий-ионных батарей.

Поведение Li при внедрении в $\text{Li}_3\text{Ti}_{0.75}(\text{MoO}_4)_3$, новое соединение лионсита нового типа, будет обсуждаться в этой рукописи впервые. Структура $\text{Li}_3\text{Ti}_{0.75}(\text{MoO}_4)_3$ и окислительно-восстановительных пар $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$, $\text{Mo}^{6+}/\text{Mo}^{5+}$ и $\text{Mo}^{5+}/\text{Mo}^{4+}$ побудили авторов изучить это соединение в качестве материала электрода для литий-ионных батарей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Твердофазная реакция (SSR)

$\text{Li}_3\text{Ti}_{0.75}(\text{MoO}_4)_3$ получали методом твердофазной реакции, используя необходимое количество

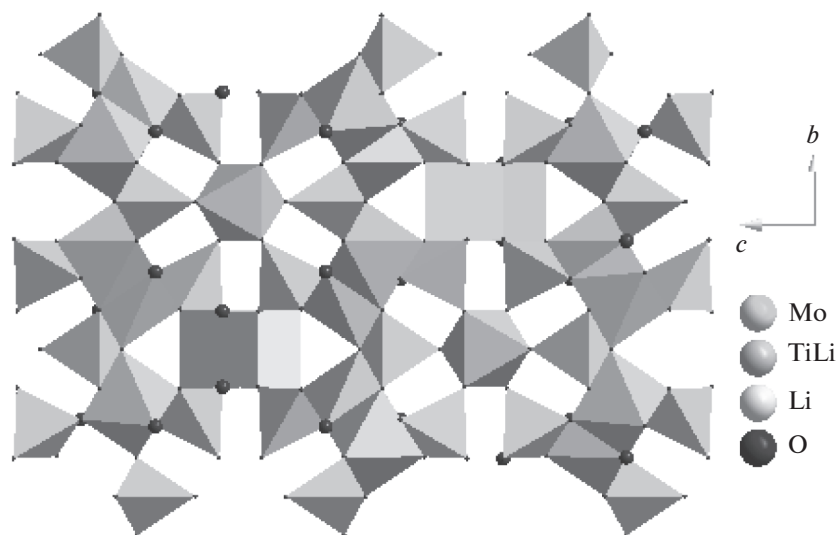


Рис. 1. Изображение кристаллической структуры $\text{Li}_3\text{Ti}_{0.75}(\text{MoO}_4)_3$ в плоскости bc (взято из программного обеспечения Diamond).

Li_2CO_3 (Merck, 99%), TiO_2 (Sigma-Aldrich, 99.9%) и MoO_3 . Исходные вещества измельчали в агатовой ступке в течение получаса и нагревали при 550°C в течение 24 ч для разложения карбоната. Полученный продукт снова хорошо измельчали и нагревали при 600°C в течение 6 ч. Избыток 3 мол. % Li_2CO_3 был добавлен с учетом стехиометрии для компенсации потери летучего Li_2O при высокой температуре [12]. После термообработки продукт охлаждали до комнатной температуры. Процесс повторяли до тех пор, пока не была получена одна фаза.

Исследование

Рентгеновский дифрактометр Rigaku Miniflex ($\text{CuK}\alpha$ -излучение) был использован для регистрации порошковой рентгенограммы (PXRD) $\text{Li}_3\text{Ti}_{0.75}(\text{MoO}_4)_3$ в диапазоне 2θ от 10° до 70° . На рис. 2 показана рентгенограмма $\text{Li}_3\text{Ti}_{0.75}(\text{MoO}_4)_3$. Он индексируется на основе литературных данных (JCPDS). $\text{Li}_3\text{Ti}_{0.75}(\text{MoO}_4)_3$ кристаллизуется в орторомбической пространственной группе $Pnma$ ($Z = 4$) с параметрами ячейки $a = 5.047 \text{ \AA}$, $b = 10.454 \text{ \AA}$, $c = 17.538 \text{ \AA}$. Параметры ячейки хорошо соответствовали опубликованным значениям.

Ячейки типа Swagelok были использованы для проведения электрохимических исследований внедрения/извлечения лития. Для электрохимических исследований электроды изготавливали из смеси $\text{Li}_3\text{Ti}_{0.75}(\text{MoO}_4)_3$ в качестве активного материала, ацетиленовой сажи (M/s. Denka Singapore Pvt. Ltd.) и поливинилиденфторида (PVDF) (Sigma-Aldrich) в массовом соотношении 70 : 20 : 10. Растворитель N-метил-2-пирро-

лидон (99.5%) использовали для приготовления суспензии, которую наносили на фольгу из нержавеющей стали (токоотвод) и сушили при 80°C в течение ночи. В качестве электролита использовали 1 М LiPF_6 , растворенный в смеси 1 : 1 этиленкарбоната и диметилкарбоната. Металлический литий (Sigma-Aldrich, 99.9%), поверхность которого была механически очищена, использовали в качестве анода. Оба электрода были разделены полиэтиленом в качестве сепаратора. Сборка ячеек типа Swagelok проводилась в атмосфере Ag в перчаточном боксе (mBRAUN, Германия).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Электрохимическое внедрение лития в $\text{Li}_3\text{Ti}_{0.75}(\text{MoO}_4)_3$ типа лионзита

Профиль заряда–разряда $\text{Li}_3\text{Ti}_{0.75}(\text{MoO}_4)_3$, синтезированного методом SSR в режиме C/10, показан на рис. 3. Последовательные графики дифференциальной емкости показаны на рис. 4. В целом 4.8 Li соответствует емкости 242.06 mA h^{-1} после полного разряда до 1.5 В. Во время заряда потенциал постепенно увеличивается до 3.5 В. Начальная зарядная емкость составляет 165.61 mA h^{-1} . Это эквивалентно извлечению 3.31 Li. График дифференциальной емкости четко показывает формирование плато на кривой заряда–разряда (рис. 4). Во время второго разряда плато при ~ 1.88 и 1.82 В исчезают. Это указывает на то, что механизм реакции $\text{Li}_3\text{Ti}_{0.75}(\text{MoO}_4)_3$ с Li во время первого разряда отличается от механизма при последующем циклировании. Изменение характера зарядных и разрядных профилей наблюдалось после первого цикла. На последующих циклах разрядная ем-

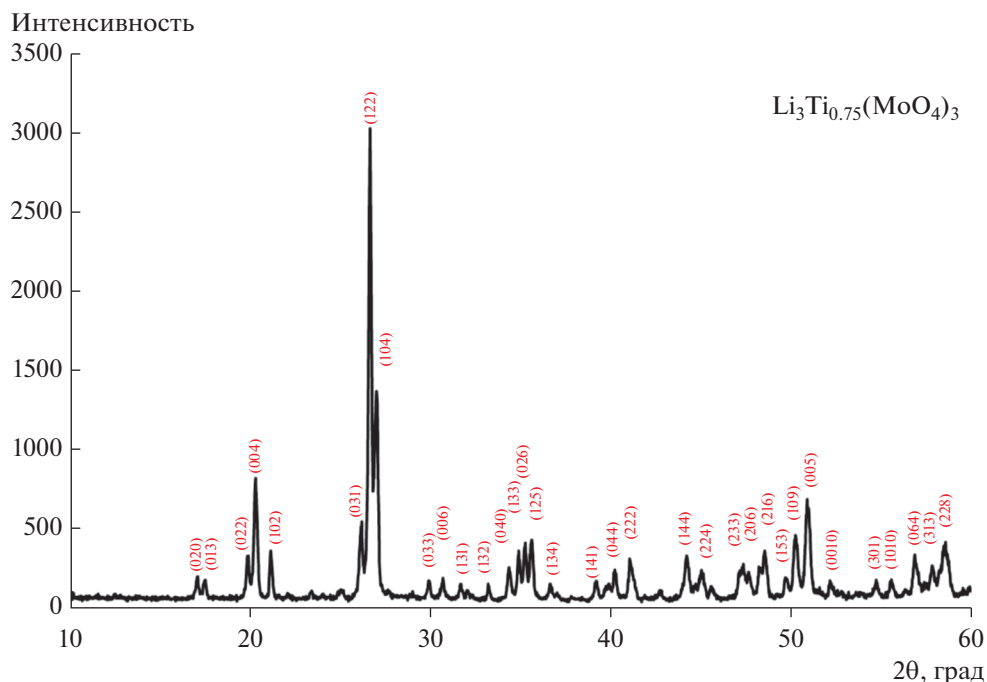


Рис. 2. Порошковая рентгенограмма $\text{Li}_3\text{Ti}_{0.75}(\text{MoO}_4)_3$, синтезированного методом твердофазной реакции.

кость хорошо согласуется с соответствующей зарядной емкостью. Различие профилей потенциалов для первого и последующих циклов предполагает наличие фазового перехода в структуре активного материала. Исчезновение первого профиля разряда по сравнению со вторым разрядом происходит по существу из-за структурного фазового перехода, происходящего в материале после первого цикла. Подобное поведение наблюдается в других соединениях на основе молибдата [14, 15, 17]. Первый разряд состоит из трех плато около 2.24, 1.88 и 1.82 В. Соответствующий первый заряд со-

стоит только из одного плато около 2.31 В. Одно плато обратимо только со второго цикла. Обратимость структуры подтверждает плато при 2.24 В. Плато при 2.24 В обусловлено восстановлением $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$, а плато при 1.88 и 1.82 В обусловлено восстановлением $\text{Mo}^{6+}/\text{Mo}^{5+}$ и $\text{Mo}^{5+}/\text{Mo}^{4+}$ [14, 15, 17]. Потенциалы, соответствующие этим трем плато, находятся в хорошем согласии с потенциалами, описанными для $\text{Li}_3\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Li}_3\text{V}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{TiNb}(\text{PO}_4)_3$ [14, 15, 17], и соответствуют восста-

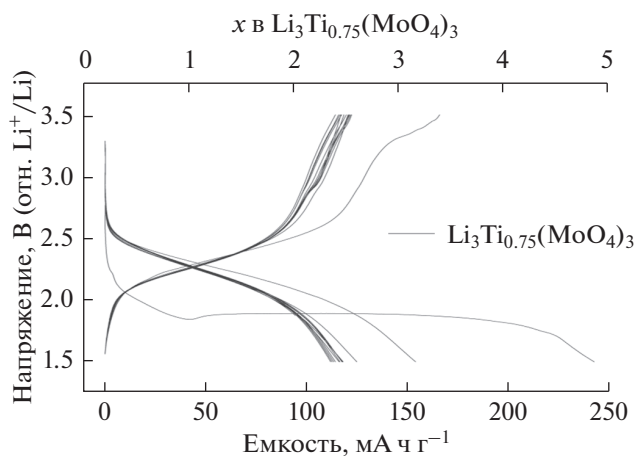


Рис. 3. Профили заряда–разряда $\text{Li}_3\text{Ti}_{0.75}(\text{MoO}_4)_3$, синтезированного методом твердофазной реакции.

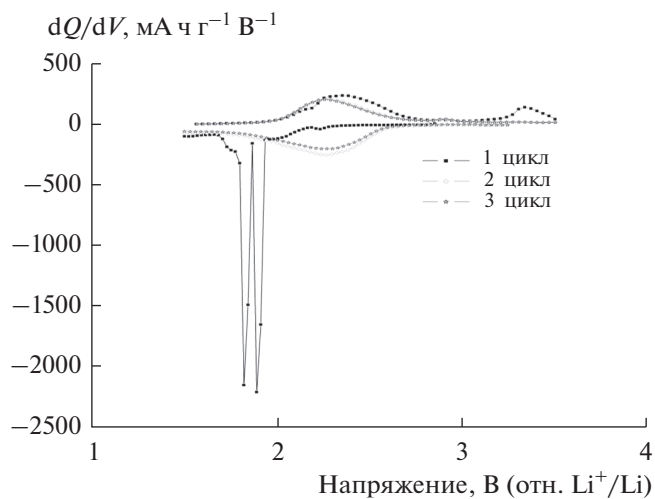


Рис. 4. График дифференциальной емкости (dQ/dV) для первых трех циклов до 1.5 В.

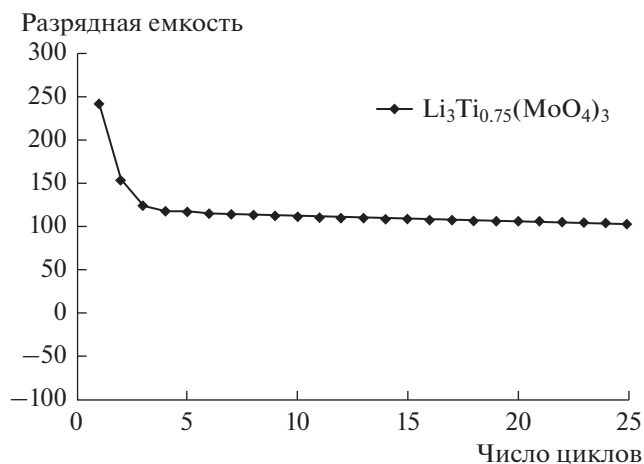


Рис. 5. Циклическое поведение электрода $\text{Li}_3\text{Ti}_{0.75}(\text{MoO}_4)_3$.

новлению $\text{Mo}^{6+}/\text{Mo}^{5+}$, $\text{Mo}^{5+}/\text{Mo}^{4+}$ и $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ соответственно. Таким образом, из реакции 4.8 Li, внедренного в первом разряде, 3 Li можно объяснить восстановлением $\text{Mo}^{6+}/\text{Mo}^{5+}$, а 0.75 Li – за счет восстановления $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$. Остальное объясняется частичным восстановлением $\text{Mo}^{5+}/\text{Mo}^{4+}$. Изменение разрядной емкости в зависимости от числа циклов электрода $\text{Li}_3\text{Ti}_{0.75}(\text{MoO}_4)_3$ показано на рис. 5 для первых 25 циклов. Емкость разряда поддерживается практически постоянной после первых двух циклов. Соединение показывает хорошую емкость 112 мА ч/г после 25 циклов.

Из дифференциального графика рис. 4 видно, что частицы Mo окисляются во время начального заряда. После трех циклов показана хорошая обратимая емкость 112.21 мА ч⁻¹. Как показано на рис. 4, восстановление Mo^{6+} является необратимым, главным образом из-за нестабильности окислительно-восстановительной пары $\text{Mo}^{5+}/\text{Mo}^{4+}$ в тетраэдрической кислородной координации [16], и другой причиной было разложение $\text{Li}_3\text{Ti}_{0.75}(\text{MoO}_4)_3$ в другую фазу путем взаимодействия лития, причем аналогичное поведение наблюдается и у других полианионных соединений [14–16]. Необратимое изменение фазы ранее сообщалось в различных молибдатах во время разряда и приводило к образованию аморфного литированного материала [14–16]. Трудно поддерживать пониженную степень окисления Mo^{4+} или Mo^{5+} в тетраэдрической координации из-за его большого размера, что приводит к медленной структурной дезинтеграции. Это приводит к потере емкости.

На рис. 5 показана циклическая характеристика $\text{Li}_3\text{Ti}_{0.75}(\text{MoO}_4)_3$ типа лионита, полученного методом твердофазной реакции при режимах заряда/разряда C/10. Потеря емкости была умень-

шена после первого цикла. Емкость стабилизировалась со второго цикла. Образец показывает приемлемую емкость 112 мА ч/г после 25 циклов.

КРАТКИЕ ИТОГИ И ВЫВОДЫ

$\text{Li}_3\text{Ti}_{0.75}(\text{MoO}_4)_3$ был получен методом твердофазной реакции, и электрохимические свойства были изучены в диапазоне напряжения от 1.5 до 3.5 В по отношению к литию. Во время первоначального разряда наблюдается большая емкость (242.06 мА ч⁻¹), что соответствует внедрению 4.84 лития. Наблюдается большая необратимость, которая указывает на образование другой новой фазы. После 25 циклов он показал хорошую обратимость на 112.61 мА ч⁻¹. Емкость и циклическое поведение при различных токах C могут быть улучшены путем синтеза соединения в нанофазе.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них отсутствует конфликт интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Mizushima, K., Jones, P.C., Wiseman, P.J., and Goodenough, J.B., Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): a new cathode material for batteries of high energy density, *Mat. Res. Bull.*, 1980, vol. 15, p. 783.
- Tsumura, T., Shimizu, A., and Inagaki, M., Lithium extraction/insertion from LiMn_2O_4 effect of crystallinity, *Solid State Ionics.*, 1996, vol. 90, p. 197.
- Shirakawa, J., Nakayama, M., Wakihara, M., and Uchimoto, Y., Changes in electronic structure upon lithium insertion into $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ and $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ investigated by X-ray absorption spectroscopy, *J. Phys. Chem. B.*, 2007, vol. 111, p. 1424.
- Alvarez-Vega, M., Amador, U., and Arroyo De Dom-pablo, M.E., Electrochemical study of $\text{Li}_3\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$ as positive electrode in lithium cells, *J. Electrochem. Soc.*, 2005, vol. 152(7), p. A1306.
- Begam, K.M. and Prabaharan, S.R.S., Improved cycling performance of nano-composite $\text{Li}_2\text{Ni}_2(\text{MoO}_4)_3$ as a lithium battery cathode material, *J. Power Sources.*, 2006, vol. 159, p. 319.
- Michael, M.S., Begam, K.M., Michael Cloke, and Prabaharan, S.R.S., New nasicon type oxyanion high capacity anode, $\text{Li}_2\text{Co}_2(\text{MoO}_4)_3$, for lithium-ion batteries: preliminary studies, *J. Solid State Electrochem.*, 2008, vol. 12, p. 1025.
- Morcrette, M., Rozier, P., Dupont, L., Mugnier, E., Sannier, L., Galy, J., and Tarascon, J.M., A reversible copper extrusion-insertion electrode for rechargeable Li batteries, *Nat. Mater.*, 2003, vol. 2, p. 755.
- Begam, K.M., Michael, M.S., Yap, Y.H.T., and Prabaharan, S.R.S., New lithiated nasicon-type $\text{Li}_2\text{Ni}_2(\text{MoO}_4)_3$ for rechargeable lithium batteries, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2004, vol. 7, p. A242.

9. Prabaharan, S.R.S., Michael, M.S., and Begam, K.M., Synthesis of a polyanion cathode material, $\text{Li}_2\text{Co}_2(\text{MoO}_4)_3$, and its electrochemical properties for lithium batteries, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 7, 2004a, vol. 7, p. A416.
10. Armstrong, A.R., Armstrong, G., Canales, J., Garcia, R., and Bruce, P.G., Lithium-ion Intercalation into TiO_2 -B Nanowires, *Adv. Mater.*, 17, 2005, vol. 17, p. 862.
11. Patoux, S. and Masquelier, C., Lithium insertion into titanium phosphates, silicates and sulfates, *Chem. Mater.*, 14, 2002a, vol. 14, p. 5057.
12. Smit, J.P., Stair, P.C., and Poeppelmeier, K.R., *The Adoptable Lyonsite structure*, *Chemistry-A Europ. J.*, 2006, vol. 12, p. 5944.
13. Ibers, J.A. and Smith, G.W., Crystal structure of Sodium Molybdate, *Acta Crystallography*, 1964, vol. 17, p. 190.
14. Mikhailova, D., Sarapulova, A., Voss, A., Thomas, A., Oswald, S., Gruner, W., Trots, D.M., Bramnik, N.N., and Ehrenberg, H., $\text{Li}_3\text{V}(\text{MoO}_4)_3$: A New material for both Lithium extraction and insertion, *Chem. Mater.*, 2010, vol. 22(10), p. 3165.
15. Arroyoy de Dompablo, M.E. and Alvarez-Vega, M., Structural evolution of $\text{Li}_{3+x}\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$ upon lithium insertion in the composition range $0 \leq x \leq 1$, *J. Electrochem. Soc.*, 2006, vol. 153, p. A275.
16. Begam, K.M., Micheal, M.S., Tafiuq Yap, Y.H., and Prabaharan, S.R.S., New Lithiated NASICON type $\text{Li}_2\text{Ni}_2(\text{MoO}_4)_3$ -for Rechargeable batteries, *Electrochem. and Solidstate letters.*, 2004, vol. 7(8), p. A242.
17. Manickam, M., Minato, K., and Takata, M., Synthesis and electrochemical properties of $\text{TiNb}(\text{PO}_4)_3$ cathode materials for lithium secondary batteries, *J. Electroanal. Chem.*, 2004, vol. 562, p. 1.