

УДК 544.6:621.355

ТИТАНАТ ЛИТИЯ, ДОПИРОВАННЫЙ ЕВРОПИЕМ, КАК АНОДНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

© 2022 г. П. В. Корнев^{a,*}, Т. Л. Кулова^{b,**}, А. А. Кузьмина^b, Е. К. Тусеева^b, А. М. Скундин^b, В. М. Климова^a, Е. С. Кошель^{c,d,***}

^a ООО Ланхит, 105118, Москва, Россия

^b Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071 Москва, Россия

^c Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности “Гиредмет”, 111524, Москва, Россия

^d Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991 Москва, Россия

*e-mail: pas-kornev@rambler.ru

**e-mail: tkulova@mail.ru

***e-mail: lizaveta567@yandex.ru

Поступила в редакцию 10.07.2021 г.

После доработки 10.07.2021 г.

Принята к публикации 16.07.2021 г.

Титанат лития, допированный европием (от 0.2 до 2.0 мас. %) приготовлен высокотемпературным твердофазным синтезом. Исследованы процессы внедрения лития в такой материал и установлено, что допирование европием позволяет сместить конечный потенциал обратимого внедрения лития до 0.01 В, способствует увеличению удельной разрядной емкости, снижению удельной необратимой емкости и снижению поляризации электродов. Установлено, что удельная разрядная емкость образцов со степенью допирования 1.0–1.6 мас. % составляет 214 мАч/г при токе 20 мА/г и ~50 мАч/г при токе 3200 мА/г.

Ключевые слова: литий-ионный аккумулятор, анод, титанат лития

DOI: 10.31857/S0044453722020145

Титанат лития ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LTO) известен как перспективный материал отрицательного электрода (анода) литий-ионного аккумулятора. Достоинство титаната лития – его способность работать при высоких плотностях тока, соответствующих режиму 60 С, т.е. когда заряд и разряд протекает за 1 мин, при этом снижение емкости составляет не более 50% от номинальной емкости. Один из недостатков титаната лития – относительно невысокая теоретическая удельная емкость, которая составляет ~ 175 мАч/г.

Обратимый процесс внедрения лития в титанат лития протекает в интервале потенциалов от 3 до 1 В, при этом при внедрении трех ионов лития средняя степень окисления титана меняется от +4 до +3.4. Именно в этом диапазоне потенциалов кристаллическая решетка титаната лития не претерпевает значимых изменений, т.е. деградация отрицательных электродов при интеркаляции–деинтеркаляции ионов лития практически отсутствует.

Теоретически титанат лития можно восстановить до степени окисления титана +3, т.е. гипотетически есть возможность внедрить как минимум еще два иона лития. При этом теоретическая удельная емкость титаната лития составит 290 мАч/г. Однако при таком глубоком литировании (в диапазоне потенциалов от 3 до ~0.01 В) уже наступают необратимые структурные изменения, и емкость электрода быстро снижается при циклировании. Было показано, что допирование титаната лития в определенных случаях приводит к возможности обратимого внедрения пяти ионов лития без необратимых структурных изменений. Например, в работах [1, 2] было установлено, что допирование титаната лития галлием приводит к увеличению разрядной емкости и стабильности при циклировании в расширенном диапазоне потенциалов.

Вообще допирование титаната лития посторонними катионами стало распространенным методом улучшения его электродных характеристик (повышения электронной проводимости, достигаемой разрядной емкости, снижению де-

градации при циклировании и др.). Сообщалось о допировании титаната лития такими элементами, как V, Nb, Zr, Al, Mn, Cr, Sc, Zn, Ru, W, Mg, Ni, Co. Особый интерес вызывает допирование титаната лития редкоземельными элементами, в том числе, лантаном [3–9] и неодимом [10]. В настоящей работе исследовано влияние допирования титаната лития европием на его электрохимические характеристики применительно к использованию в литий-ионных аккумуляторах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ использовали рутил (TiO_2) “ос.ч.” со средним размером частиц ~ 10 нм, карбонат лития (Li_2CO_3) “ос.ч.” со средним размером 70 нм, Eu_2O_3 “ос.ч.” и HNO_3 “ос.ч.”. Рутил (TiO_2) и карбонат лития (Li_2CO_3) подвергали гомогенизации с помощью вибрационной дисковой мельницы RS 200, “Retsch” (Германия) в течение 30 мин, число оборотов варьировали от 200 до 700 мин^{-1} . Отдельно готовили раствор $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$, для этого навеску Eu_2O_3 растворяли в азотной кислоте в мерной колбе вместимостью 500 см^3 .

Гомогенизированную смесь засыпали в корундовые лодочки и добавляли раствор $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ в различных концентрациях. Объем раствора подбирали таким образом, чтобы приготовить пасту, затем помещали в электрическую печь SNO 6,7/1300, Россия. Термообработку проводили при температуре 800°C (скорость нагрева 7 К/мин). Длительность изотермической выдержки составляла 8 ч. Образцы обозначались как ЛТОЕу-Х, где Х – процентное содержание европия в допированном титанате лития.

Электрохимические измерения проводили в герметичных трехэлектродных электрохимических ячейках, содержащих рабочий электрод (титанат лития), вспомогательный электрод и электрод сравнения, изготовленные из металлического лития. В качестве электролита использовали 1 М LiPF_6 в смеси этиленкарбонат–диэтилкарбонат–диметилкарбонат (1 : 1 : 1). Все компоненты электролита закуплены в компании Aldrich и имели квалификацию “Battery grade”. Содержание воды в электролите, измеренное методом кулонометрического титрования по Фишеру (917 Coulometer, Metrohm), не превышало 15 ppm.

Активную массу рабочего электрода готовили смешением 80% титаната лития, 15% сажи (Timcall) и 5% связующего поливинилиденфторида, предварительно растворенного в N-метилпирролидоне. Массу гомогенизировали с помощью ультразвукового диспергатора УЗДН-1 в течение 10 мин и наносили на подложку скальпелем. Электроды сушили при температуре 90°C в сушильном шкафу до полного удаления N-метил-

пирролидона, после чего электроды подвергали прессованию с помощью пресса (давление 2 т) и повторно сушили в течение 8 ч в вакууме при температуре 120–130°C до полного удаления остатков воды. Масса активного компонента (титаната лития) составляла в среднем 8 мг/ см^2 .

Циклирование электрохимических ячеек проводили с помощью гальваностата АЗРИВК-50-10В (ОАО “Бустер”, Россия). Плотности тока при гальваностатическом циклировании составляли 20, 100, 200, 400, 800, 1600 и 3200 мА/г. Диапазон потенциалов циклирования составлял от 0.01 до 3.0 В.

Морфологию образцов исходного и допированного титаната лития исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss NVision 40. Для определения массовой доли Eu в полученных образцах $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ применяли многоканальный спектрометр высокого разрешения “Гранд” (ВМК-Оптоэлектроника, Россия). Для получения достоверных результатов дугового атомно-эмиссионного анализа необходимо, чтобы состав образцов сравнения (ОС) был максимально приближен к составу анализируемых проб. Для этого чистый по определяемому европию $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ смешивали с образцами сравнения на графитовом порошке в соотношении 1 : 1 (5 мг $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$: 5 мг образца сравнения на графитовом порошке). Построение градуировочных зависимостей проводили по серии ОС на графитовой основе с содержанием Eu в интервале 0.01–1 мас. %. В связи с тем, что $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и Eu относятся к средне- и труднолетучим веществам, использовали обточенные электроды, в качестве нижнего электрода выбран электрод с высотой заточенной части 10 мм, внутренним диаметром кратера 2.5 мм, глубиной кратера 2 мм, толщиной стенок 1 мм, в качестве верхнего электрода выбран электрод, заточенный на конус. На основании кривых выгорания и интенсивности линий Eu выбраны ток 15 А, межэлектродное расстояние 3 мм, время экспозиции 60 с (в течение которых происходит полное выгорание Eu).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Физико-химические исследования

На рис. 1 представлены электронно-микроскопические изображения поверхности образцов титаната лития с разной степенью допирования. Как видно, морфология образцов практически не меняется при допировании европием, размер частиц составляет ~ 200 нм.

По результатам электронно-дисперсионного анализа в допированных образцах содержание европия было достаточно равномерным. Среднее содержание европия в образцах приведено в табл. 1.

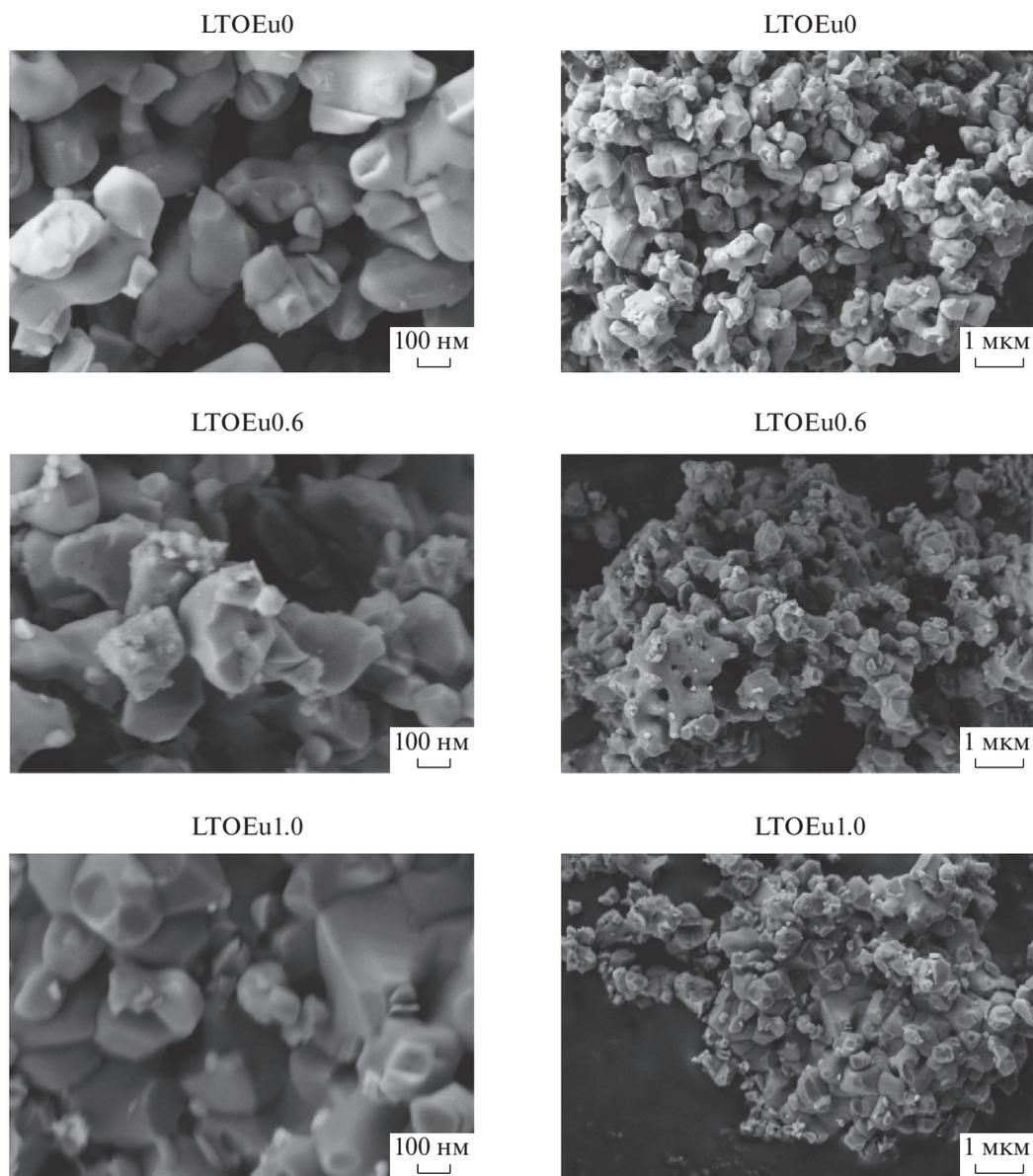


Рис. 1. СЭМ-изображения образцов титаната лития. Обозначения образцов указаны на рисунке.

Электрохимические исследования

Зарядно-разрядные кривые синтезированных образцов при различных токах заряда и разряда представлены на рис. 2. Катодная часть зарядно-разрядной кривой отражает изменение потенциала титаната лития при внедрении лития, анодная часть кривой отражает процесс экстракции лития из титаната лития. Четкая площадка на зарядно-разрядной кривой в области потенциала 1.5 В соответствует обратимому внедрению лития по двухфазному механизму. Обратимое внедрение лития в области потенциалов от 1 до 0.01 В происходит по механизму твердого раствора. Как видно из рис. 2, в диапазоне потенциалов от 0.01 до 3.0 В

все синтезированные образцы способны обратимо интеркалировать литий.

На рис. 3 представлены зависимости разрядной (анодной) емкости образцов титаната лития от номера цикла при различных плотностях тока. Разрядная емкость всех образцов на первом цикле превышает теоретическую емкость, эквивалентную обратимому внедрению трех ионов лития (175 мАч/г). Значения разрядной емкости, необратимой емкости на первом цикле и деградация при циклировании представлены в табл. 1. Как следует из таблицы, для образца LTOEu1.6 регистрируется максимальное значение разрядной емкости на первом цикле, равное 214 мАч/г, что соответствует обратимому внедре-

Таблица 1. Электрохимические характеристики образцов титаната лития

Номер образца	[Eu], мас. %	Q_1	Q_5	Q_{36}	Δ_1 , %	Δ_2 , %	Q_H , %
LTOEu0	0	195.1	167.0	156.4	14.4	6.34	41.7
LTOEu0.2	0.2	195.5	145.6	119.2	25.6	18.2	48.0
LTOEu0.4	0.39	204.3	130.1	106.9	36.3	17.8	36.4
LTOEu0.6	0.6	206.6	180.8	160.27	12.47	11.5	44.4
LTOEu0.8	0.81	210.2	154.8	133.6	26.35	13.7	35.8
LTOEu1.0	1.0	200.0	172.1	159.2	13.9	7.4	35.5
LTOEu1.6	1.61	214.3	188.9	182.2	11.6	3.5	43.5
LTOEu2.0	2.05	209.8	177.7	164.5	15.3	7.4	39.5

Обозначения: [Eu] – массовое содержание Eu в $L_4Ti_5O_{12}$; Q_1 , Q_5 и Q_{36} – обратимая емкость на первом, пятом и 36 циклах соответственно, мАч/г; Δ_1 и Δ_2 – деградация за первые пять циклов и с шестого по 36 циклы; Q_H – необратимая емкость на первом цикле.

нию 3.66 иона лития. Необратимая емкость первого цикла для всех образцов была примерно одинаковой и составила от 36 до 48%, при этом не было выявлено никакой корреляции между количеством допированного европия в титанате лития и величиной необратимой емкости. Таким образом, введение допанта не приводит к изменению необратимой емкости на первом цикле. Для всех исследуемых образцов регистрировали деградацию емкости на первых пяти циклах заряда–разряда, при этом наименьшая деградация (11.6%) была зарегистрирована для образца LTOEu1.6. Повышение плотности тока приводило к закономерному снижению обратимой емкости, что обусловлено затруднениями внедрения–экстракции лития в твердую фазу, при этом доля необратимых процессов при повышенных плотностях тока уменьшалась, и деградация при циклировании практически прекращалась.

Все синтезированные образцы демонстрировали способность работать при повышенных плотностях тока, при этом наибольшая величина разрядной емкости при плотности тока 3200 мА/г была зарегистрирована для образца LTOEu1.0 и составила 51 мАч/г.

После циклирования большими плотностями тока образцы титаната лития были повторно проциклированы плотностью тока 20 мА/г и была оценена деградация образцов с шестого по 36-й циклы. Установлено, что наименьшая деградация, равная 3.5%, регистрируется для образца LTOEu1.6.

Зависимость обратимой емкости титаната лития от количества допанта (Eu) имеет экстремальный вид (рис. 4). Увеличение количества допанта приводит к повышению обратимой емкости, до-

стигая максимального значения при степени допирования 1.6%. Дальнейшее увеличение степени допирования приводит к снижению обратимой емкости.

Зависимость разрядной емкости всех синтезируемых образцов от плотности тока в логарифмических координатах представлена на рис. 5. Как видно из рис. 5, зависимость $\lg Q - \lg i$ нелинейная, т.е. зависимость обратимой емкости от плотности тока не описывается уравнением Пейкерта. В то же время из анализа рис. 5 можно сделать вывод, что среди исследуемых образцов наилучшие скоростные характеристики при всех токах нагрузки демонстрируют образцы LTOEu0.6, LTOEu1.0 и LTOEu1.6.

Одна из характеристик, влияющих на величину разрядной емкости функционального материала при высоких плотностях тока, – поляризация. Чем выше поляризация, тем меньше плотности тока способен выдерживать функциональный материал. Наглядное представление о влиянии плотности тока на анодную поляризацию (т.е. поляризацию в процессе разряда) электрода на основе титаната лития дает зависимость среднего потенциала (т.е. потенциала при степени литирования, равной 50%) от плотности тока, представленная на рис. 6 в полупологарифмических (тафелевских) координатах. Из рис. 6 видно, что несмотря на некоторый разброс экспериментальных результатов, наименьшей поляризацией характеризуются образцы со степенью допирования от 0.6 до 1.6%. Во всех случаях при токах более 100 мА/г

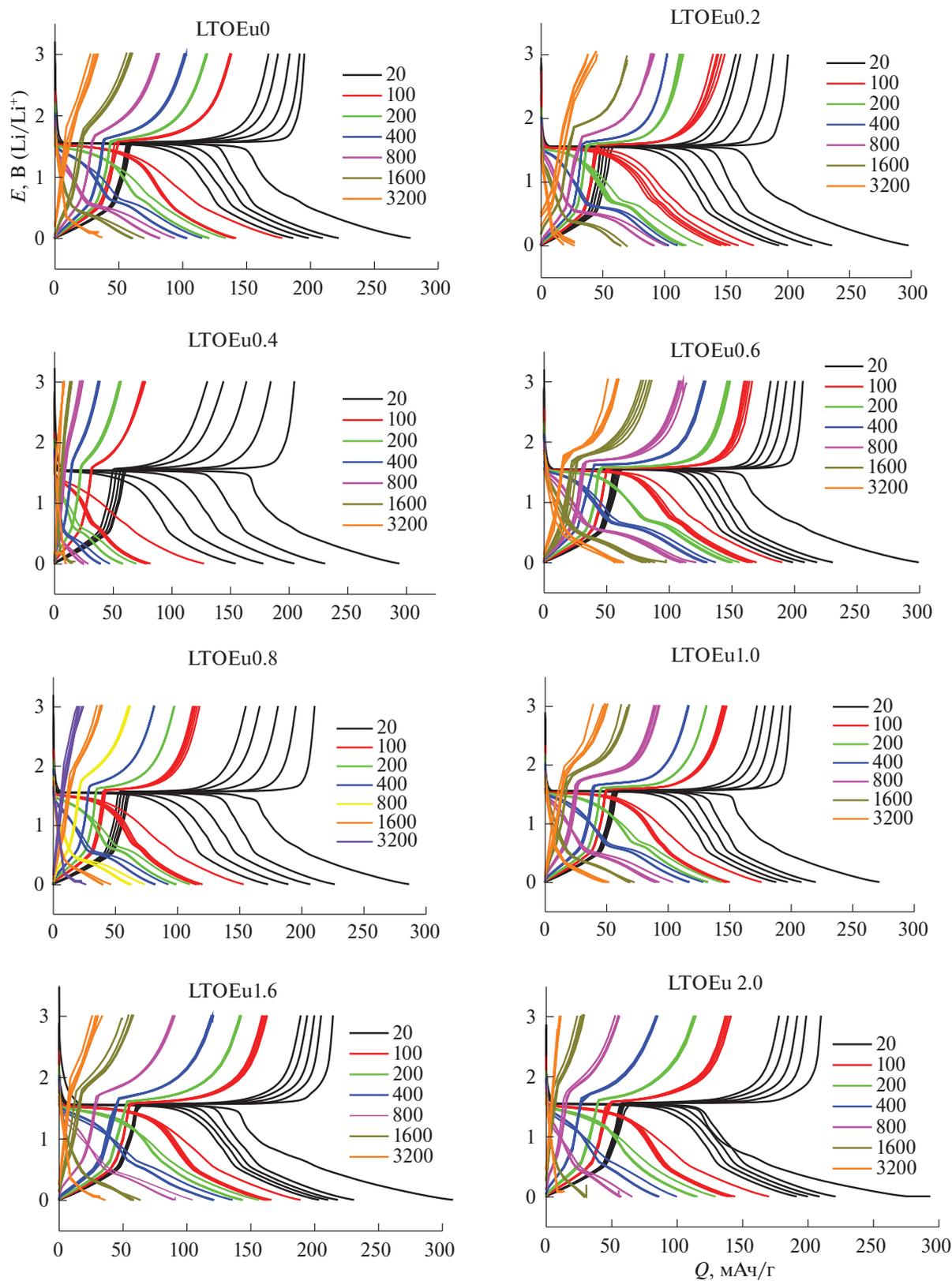


Рис. 2. Зарядно-разрядные кривые образцов титаната лития при различных токах заряда и разряда [mA/г]. Обозначения образцов указаны на рисунках.

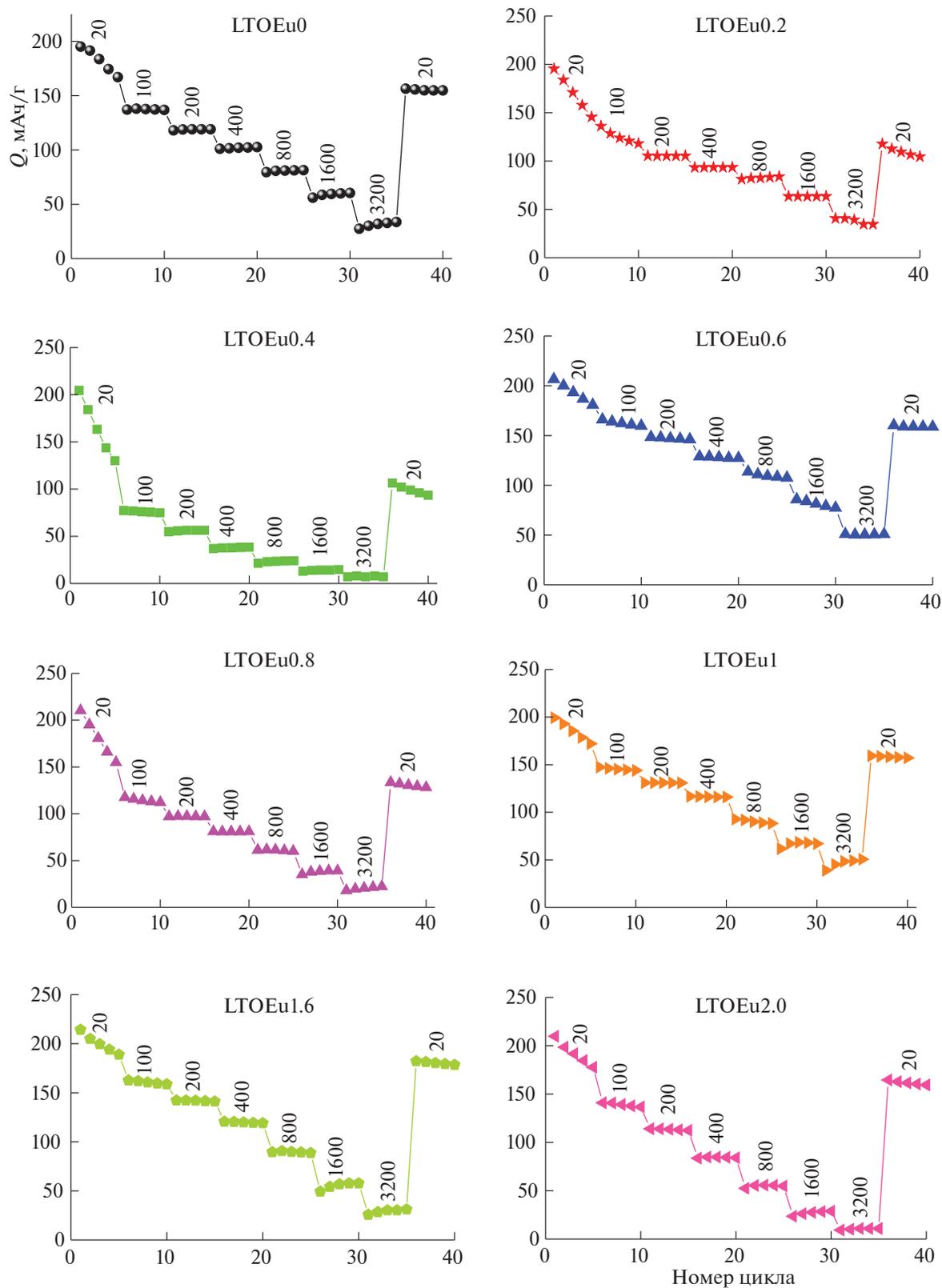


Рис. 3. Зависимости разрядной емкости титаната лития от номера цикла при различных плотностях тока. Номера образцов и плотности тока [мА/г] указаны на рисунках.

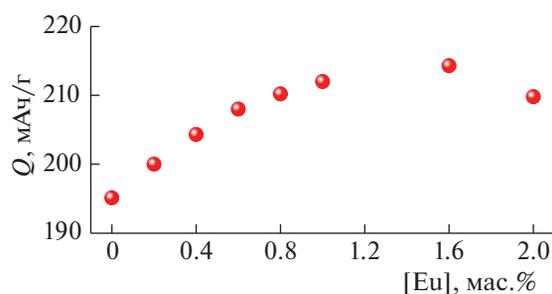


Рис. 4. Зависимость обратимой емкости титаната лития на первом цикле при плотности тока 20 мА/г от количества европия.

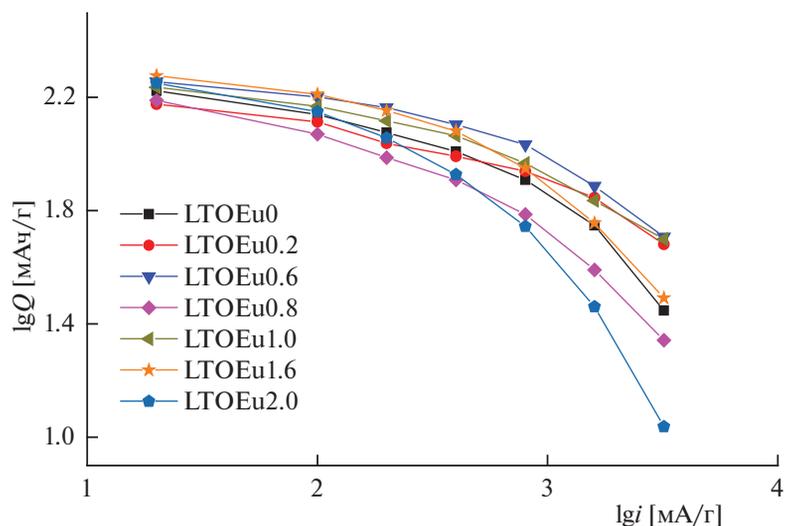


Рис. 5. Зависимость обратимой емкости образцов титаната лития от плотности тока.

выполняется уравнение Тафеля, причем тафелевский наклон минимален для образцов LTOEu0.6, LTO1.0, LTO1.6.

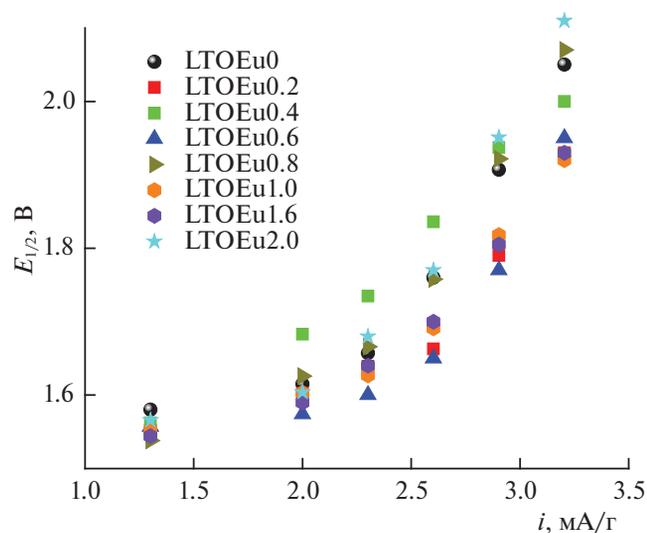


Рис. 6. Зависимость среднего потенциала образцов титаната лития от плотности тока. Номера образцов указаны на рисунке.

Таким образом, впервые исследованы процессы внедрения лития в титанат лития, допированный европием, при степенях допирования от 0.2 до 2.0 мас. %. Установлено, что допирование европием положительно влияет на обратимое внедрение лития: электроды с допированным титанатом лития способны к длительному циклированию в широком диапазоне потенциалов (от 0.01 до 3.0 В) без значительной деградации, что свидетельствует об отсутствии необратимых структурных изменений. Введение европия способствует ускорению электродного процесса, т.е. приводит к снижению поляризации, что позволяет эксплуатировать такие электроды при нагрузках до 3200 мА/г, соответствующих режиму 20 С. Определен оптимальный интервал содержания европия в титанате лития, составляющий 1.0–1.6 мас. %, при котором удельная разрядная емкость максимальна и составляет 214 мАч/г при разряде током 20 мА/г и ~50 мАч/г при токе 3200 мА/г. Установлено, что образцы титаната лития с оптимальной степенью допирования характеризуются наименьшей деградацией при циклировании.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего обра-

зования РФ. Физико-химические исследования проведены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН. Исследование в части методов химического анализа выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-13-00180).

Авторы заявляют об отсутствии конфликтов интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kulova T.L., Kreshchenova Y.M., Kuz'mina A.A. et al.* // *Mend. Commun.* 2016. V. 26. P. 238.
2. *Kulova T.L., Kuz'mina A.A., Skundin A. et al.* // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2017. V. 12. P. 3197.
3. *Gao J., Ying J., Jiang C., Wan C.* // *Ionics.* 2009. V. 15. P. 597.
4. *Gao J., Jiang C., Wan C.* // *J. Electrochem. Soc.* 2010. V.157. P.K39.
5. *Yi T.-F., Xie Y., Wu Q. et al.* // *J. Power Sources.* 2012. V. 214. P. 220.
6. *Wang Z., Yang W., Yang J. et al.* // *Ibid.* 2020. V. 46. P. 12965.
7. *Zhang Z., Xun R., Wang L., Meng Z.* // *Ceram. Intern.* 2021. V. 47. P. 662.
8. *Zhang L., Zhang X., Tian G. et al.* // *Nat. Comm.* 2020. V. 11. article No. 3490.
9. *Ivanenko V.I., Maslova M.V., Kunshina G.B. et al.* // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2020. V. 56. P. 951.
10. *Vikram Babu B., Sushma Reddi M., Surendra K. et al.* // *A. Rama Krishna, K. Samatha, V. Materials Today: Proceedings.* 2021. V. 43. P. 1485.