УДК 546.05541.136/.136.88

ТИТАНАТ ЛИТИЯ-КОБАЛЬТА СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ КАК АНОДНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

© 2022 г. И. В. Мацукевич^{1, *}, А. И. Кулак^{1, **}, В. И. Попков², В. И. Романовский¹, М. Г. Файел^{3, 4}, С. Г. Мохаммел³

¹Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, ул. Сурганова, 9/1, Минск, 220072 Беларусь

²Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, ул. Политехническая, 26, Санкт-Петербург, 194021 Россия

³Таббинский институт металлургических исследований, Таббин, 109, Каир, 11421 Египет

 4 Менуфийский университет, Шебин Эль Ком, 11722 Египет

*e-mail: irinavas.k1975@gmail.com **e-mail: kulak@igic.bas-net.by

Поступила в редакцию 22.07.2021 г.

После доработки 23.09.2021 г.

Принята к публикации 27.09.2021 г.

Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из глицин-цитрат-нитрат-ных смесей получен мезопористый порошок титаната лития-кобальта шпинельной структуры, перспективный в качестве анодного материала для литий-ионных батарей. Изучены кристаллическая структура, фазовый состав, микроструктура и дисперсность титаната лития-кобальта. Результаты исследования электрохимических свойств титаната лития-кобальта показали, что приготовленный электрод на его основе имеет высокую зарядную емкость (более 250 мА ч/г при плотности тока 100 мА/г) — и высокую циклическую стабильность.

Ключевые слова: литий-ионные аккумуляторы, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, шпинель, микроструктура, удельная емкость, плотность тока

DOI: 10.31857/S0002337X22010080

ВВЕДЕНИЕ

Титанаты со шпинельной структурой Li₂MTi₃O₈ (M – Co, Cu, Zn и др.) привлекают внимание как анодные материалы для литий-ионных аккумуляторов ввиду их высокой устойчивости к многократным циклам зарядки/разрядки [1-3]. Кристаллическая структура шпинели Li₂MTi₃O₈ кубической сингонии с общей формулой АВ2О4 описывается формулой ($\text{Li}_{0.5}\text{M}_{0.5}$)^{tet}[$\text{Li}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}$]^{oct}O₄ [4]. Часть ионов лития и ионы металла занимают тетраэдрическое положение, а оставшиеся ионы лития и ионы титана — октаэдрическое. За счет этого формируются "тоннели", в которые ионы лития интеркалируют при минимальных деформационных изменениях, обуславливая повышенную устойчивость по отношению к процессу образования литиевых дендритов [5]. Особенностью титаната лития-кобальта $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$ является то, что ионы кобальта в его структуре могут иметь различную степень окисления: 2+, 3+ и 4+, предпочтительно занимая тетраэдрические положения, однако могут занимать и октаэдрические позиции. Такое разупорядочение приводит к увеличению концентрации дефектов, что в свою очередь способствует увеличению проводимости за счет увеличения подвижности носителей заряда.

Для получения титанатов лития в ряде работ используется метод высокотемпературного твердофазного синтеза, обеспечивающий формирование плотной керамики спеканием стехиометрической смеси порошков диоксида титана, карбоната лития с оксидом либо ацетатом цинка (синтез $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ [3, 5–8]), с оксидом либо ацетатом кобальта (синтез Li₂CoTi₃O₈ [9, 10]), с оксидами меди и цинка (синтез $\text{Li}_2\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Ti}_3\text{O}_8$ [11]). Наряду с этим методом для получения титанатов лития с повышенной пористостью и электрохимической активностью для использования в качестве анодного материала литий-ионных источников тока применялся золь—гель-метод [1, 4, 12, 13]. Источником титана в этом методе служили алкоксиды титана — тетрабутоксититан (ТВТ) либо тетра-*i*-пропоксититан (TTIP), другие металлы

вводились в виде ацетатов, причем золь-гельпроцесс осуществлялся при минимальном количестве воды [4, 13] либо в этаноле [1, 12]. В неводной среде осуществлялся синтез Li₂ZnTi₃O₈ путем трансформации TTIP в цитратную форму с последующим введением карбоната лития и ацетата цинка и термообработкой при 100°C в этиленгликоле, приводящей к образованию полимерного прекурсора, который затем разлагался при 500-1000°С [14, 15]. Подобный прием трансформации ТВТ в цитратную форму с введением в реакционную смесь нитратов кобальта и лития, а также лимонной кислоты (хелатирующий агент) с последующими упариванием и зажиганием смеси, нагретой до 250°C, был применен для синтеза $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$ [2].

Использование процессов горения в синтезе сложнооксидных соединений, таких как титанаты лития, открывает дополнительные возможности в обеспечении пористой структуры электродных материалов, снижении продолжительности их синтеза, минимизации использования органических растворителей.

Цель данной работы состояла в получении наноструктурированного порошка титаната литиякобальта методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) из глицинцитрат-нитратных смесей без предварительного растворения исходных компонентов и исследовании его электрохимических свойств как активного компонента анодного материала.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез. В качестве исходных материалов были использованы тетрабутоксититан Ті(С₄Н₉О)₄, нитраты металлов LiNO₃·6H₂O ("ч. д. а."), Co(NO₃)₂·6H₂O ("ч. д. а."), лимонная кислота $C_6H_8O_7$ ("х. ч."), глицин NH_2CH_2COOH ("ч. д. а."). Для получения титаната лития-кобальта Li₂CoTi₃O₈ CBCметодом из механических смесей в ступке смешивали предварительно измельченные исходные нитраты, лимонную кислоту и глицин $(n(C_6H_8O_7)/$ n(NH₂CH₂COOH) ≈ 1/1). Далее к этой смеси добавляли ТВТ, взятый в стехиометрическом соотношении, и растиранием доводили до однородной массы, которую термообрабатывали на электроплитке при температуре около 200°C. Смесь превращалась в гель, который в какой-то момент начинал гореть, после чего образовывался ксерогель. Температура СВС росла вплоть до 800°С. Финишную термообработку ксерогеля проводили при температуре 1100°C в течение 3 ч.

Характеристика порошка титаната лития-ко- бальта. Рентгенофазовый анализ (**РФА**) порош-

ков проводили на дифрактометре Bruker D8 XRD Advance (CuK_{α} -излучение). Теоретическую (рентгеновскую) плотность ρ_r образцов рассчитывали по формуле $\rho_r = Mz/(VN_A)$, где M — масса формульной единицы вещества, z — число формульных единиц, приходящихся на элементарную ячейку, V — объем элементарной ячейки, N_A — число Авогадро.

Микроструктуру порошков исследовали при помощи сканирующего электронного микроскопа Mira Tescan (Чехия) при ускоряющем напряжении 20 кВ. Гранулометрический состав порошков определяли лазерным анализатором размера частиц Analysette 22 compact (Fritsch, Германия). Насыпную плотность измеряли в соответствии с ГОСТ 19440-94.

Адсорбционные свойства образцов оценивали объемным методом на анализаторе площади поверхности и пористости ASAP 2020 MP (Місготегітіся, США) из изотерм низкотемпературной (-196° C) физической адсорбции—десорбции азота. Удельную поверхность определяли многоточечным методом Брунауэра—Эммета—Теллера ($A_{\rm БЭТ}$, м²/г). Удельный объем пор ($V_{sp\ des}$, см³/г), средний диаметр пор ($D_{sp\ des}$, нм) и распределение пор по размерам в линейной форме определяли методом Барретта—Джойнер—Халенды, используя десорбционную ветвь изотермы и модель цилиндрических пор. Перед анализом образцы вакуумировали в течение 1 ч при температуре 200°C и остаточном давлении 133.3×10^{-3} Па.

Исследования электрохимических свойств. Для изготовления катода ${\rm Li_2CoTi_3O_8}$, синтезированный СВС-методом из глицин-цитрат-нитратных смесей, смешивали с проводящим материалом Super-P (угольный порошок) и поливинилиденфторидом, растворенным в N-метилл-2-пирролидоне, в массовом соотношении 7:2:1 до образования гомогенной смеси, которую равномерно наносили на медную фольгу и сушили в течение 12 ч при температуре 80° С. Далее из фольги с нанесенным материалом 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 растворы LiPF₆ 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

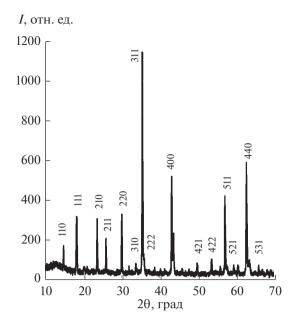


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма ${\rm Li_2CoTi_3O_8}$, полученного CBC-методом из глицин-цитрат-нитратных смесей.

зарядно-разрядные характеристики исследовались на установке для тестирования химических источников тока NEWARE BTS-4000 при разной плотности тока (100, 200, 500, 1000 мА/г).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

После завершающей стадии синтеза при температуре 1100° С титанат лития-кобальта, по результатам РФА (рис. 1), идентифицирован как однофазный сложный оксид со структурой $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$ [16] с кристаллической решеткой типа шпинели (пр. гр. $P4_332$). Параметр элементарной ячейки сложного оксида составил 0.8365 нм (табл. 1), что хорошо

Таблица 1. Параметры кристаллической решетки (a, V), размеры преобладающей фракции частиц (t_{pr}) , удельная поверхность $(A_{\rm E3T})$, общий объем пор $(V_{sp\,des})$, средний диаметр пор $(D_{sp\,des})$, рентгеновская плотность $(\rho_r, \, r/\text{cm}^3)$ и насыпная плотность $(\rho_b, \, r/\text{cm}^3)$ Li₂CoTi₃O₈

| <i>a</i> , нм | 0.8365(1) |
|--------------------------------------|-----------|
| <i>V</i> , HM ³ | 0.5852(1) |
| t_{pr} , MKM | 8 |
| $A_{\text{БЭТ}}, \text{M}^2/\Gamma$ | 12 |
| $V_{sp \ des}, \text{cm}^3/\Gamma$ | 0.011 |
| $D_{sp\ des}$, нм | 3.8 |
| ρ_r , Γ/cm^3 | 3.9092 |
| $ρ_b$, $Γ/cm^3$ | 0.83 |

согласуется с результатами ряда работ [4, 11, 12, 17–20].

Рисунок 2 демонстрирует однородную микроструктуру титаната лития-кобальта с преимущественно равноосными частицами с размерами порядка нескольких микрометров, при этом размеры агломератов (преобладающей фракции частиц) составили около 8 мкм (табл. 1).

Для порошка титаната лития-кобальта, полученного СВС-методом из глицин-цитрат-нитратных смесей, после отжига при 1100° С величина удельной поверхности составила $12 \text{ м}^2/\text{г}$. Такое значение удельной поверхности в два раза выше, чем полученное в работе [14], авторы которой установили, что после термообработки прекурсоров при $500-600^{\circ}$ С и при дальнейшем увеличении температуры отжига значения удельной поверхности практически не изменялись и составляли около $6 \text{ м}^2/\text{г}$.

Следует отметить, что в результате ранее проведенного сравнительного анализа методов получения титанатов лития со структурой шпинели [21] установлено, что более технологичным методом получения шпинелей Li₂CoTi₃O₈ является СВС-метод из глицин-цитрат-нитратных смесей по сравнению с золь-гель-методом, так как он характеризуется явным преимуществом — отсутствием растворителя – а также позволяет получить более активные порошки с большей удельной поверхностью и меньшей степенью агрегации частиц. Для порошков, полученных зольгель-методом, спеченные агломераты сложных оксидов значительно превышали размеры зерен порошков Li₂CoTi₃O₈, полученных CBC-методом из глицин-цитрат-нитратных смесей, при этом значения удельной поверхности Li₂CoTi₃O₈, полученного СВС, были в два раза больше, чем для порошка, полученного золь—гель-методом [21].

На рис. За показаны кривые разряда-заряда электрода, полученного на основе Li₂CoTi₃O₈, при этом его поведение при первом разряде значительно отличается от поведения в последующих циклах и показывает емкость, превышающую 500 мА ч/г, а после многократного циклирования удельная емкость составляет около 200 мА ч/г, что связано с процессами формирования твердоэлектролитной пленки на границе электрод-электролит и восстановлением электролита на первом цикле. Электрод, изготовленный на основе $Li_2CoTi_3O_8$, показал хорошую стабильность: кулоновская эффективность сохраняет высокое значение (на уровне 98.7%), при этом зарядная и разрядная емкости были примерно одинаковыми – около 250 мА ч/г (рис. 3б). При различных плотностях тока ста-

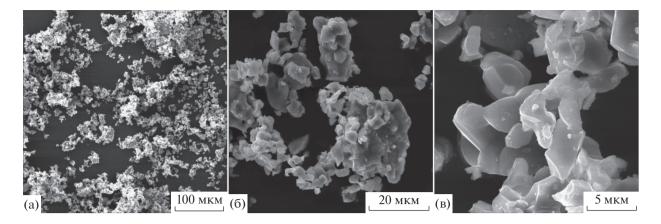


Рис. 2. Электронные микрофотографии $Li_2CoTi_3O_8$ при различном увеличении.

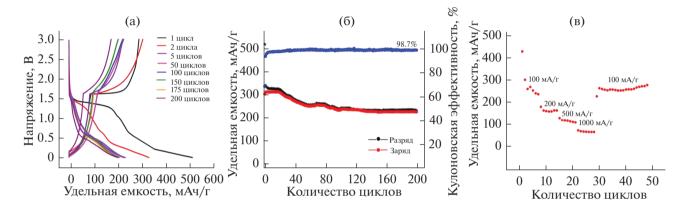


Рис. 3. Зарядно-разрядные циклы (а), зависимости удельной емкости и кулоновской эффективности от количества циклов (б), удельная емкость при различной плотности тока (в).

бильность удельной емкости электрода сохраняется (рис. 3в).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана методика, позволяющая СВС-методом получить из горючих глицин-цитрат-нитратных смесей стехиометрический однофазный сложный оксид ${\rm Li_2CoTi_3O_8}$ со структурой шпинели с развитой микроструктурой и удельной поверхностью $12~{\rm m^2/r.}$

Результаты исследований электрохимических свойств 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 мА ч/г при плотности тока 100 мА/г — и высокую циклическую стабильность.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят Т.Ф. Кузнецову (ИОНХ НАН Беларуси) за помощь в исследовании адсорбционных свойств, Л.В. Кульбицкую и Н.Л. Будейко (ИОНХ НАН Беларуси) за исследование методом рентгеновской дифрактометрии.

Работа выполнена в рамках международного белорусско-египетского проекта фундаментальных научных исследований НАН Беларуси "Разработка наноструктурных материалов для высокопроизводительных систем хранения энергии".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Wang L., Wua L., Li Z., Lei G., Xiao Q., Zhang P. Synthesis and Electrochemical Properties of Li₂ZnTi₃O₈ Fibers as an Anode Material for Lithium-Ion Batteries // Electrochim. Acta. 2011. V. 56. P. 5343–5346. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.03.122
- Wang J., Zhao H., Shen Y., Du Zh., Chen X., Xia Q. Structure, Stoichiometry, and Electrochemical Performance of Li₂CoTi₃O₈ as an Anode Material for Lithium-Ion Batteries // ChemPlusChem. 2013. V. 78.

- № 12. P. 1530—1535. https://doi.org/10.1002/cplu.201300235
- 3. *Tang H., Tang Z.* Effect of Different Carbon Sources on Electrochemical Properties of Li₂ZnTi₃O₈/C Anode Material in Lithium-Ion Batteries // J. Alloys Compd. 2014. V. 613. P. 267–274. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.06.050
- Nikiforova P.A., Stenina I.A., Kulova T.L., Skundin A.M., Yaroslavtsev A.B. Effect of Particle Size on the Conductive and Electrochemical Properties of Li₂ZnTi₃O₈ // Inorg. Mater. 2016. V. 52. № 11. P. 1137–1142. https://doi.org/10.1134/S002016851611011X
- 5. Inamdara A.I., Ahmeda A.T.A., Chavana H.S., Joa Y., Choa S., Kima J., Pawara S.M., Houb B., Chab S.N., Kima H., Ima H. Influence of Operating Temperature on Li₂ZnTi₃O₈ Anode Performance and High-Rate Charging Activity of Li-Ion Battery // Ceram. Int. 2018. V. 44. № 15. P. 18625−18632. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.087
- Sumesh G., Mailadil T.S. Microware Dielectric Properties of Novel Temperature Stable High Q Li₂Mg_{1-x}Zn_xTi₃O₈ and Li₂A_{1-x}Ca_xTi₃O₈ (A = Mg, Zn) Ceramics // J. Eur. Ceram. Soc. 2010. V. 30. P. 2585–2592. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.05.010
- Lu X., Zheng Y., Huang Q., Dong Z. Structural Dependence of Microwave Dielectric Properties of Spinel-Structured Li₂ZnTi₃O₈ Ceramic: Crystal Structure Refinement and Raman Spectroscopy Study // J. Electron. Mater. 2016. V. 45. № 2. P. 940–946. https://doi.org/10.1007/s11664-015-4232-4
- 8. *Bari M., Taheri-Nassaj E., Taghipour-Armaki H.* Phase Evolution, Microstructure, and Microwave Dielectric Properties of Reaction-Sintered Li₂ZnTi₃O₈ Ceramic Obtained Using Nanosized TiO₂ Reagent // J. Electron. Mater. 2015. V. 44. № 10. P. 3670–3676. https://doi.org/10.1007/s11664-015-3885-3
- 9. Fang L., Chu D., Zhou H., Chen X., Yang Z. Microwave Dielectric Properties and Low-Temperature Sintering Behavior of Li₂CoTi₃O₈ Ceramic // J. Alloys Compd. 2011. V. 509. № 5. P. 18840–18843. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.10.078
- 10. Reeves N., Pasero D., West A.R. Order—Disorder Transition in the Complex Lithium Spinel Li₂CoTi₃O₈ // J. Solid State Chem. 2007. V. 180. № 6. P. 1894—1901. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.04.015
- 11. Fang L., Liu Q., Tang Y., Zhang H. Adjustable Dielectric Properties of $\text{Li}_2\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Ti}_3\text{O}_8$ (x=0 to1) Ceramics with Low Sintering Temperature // Ceram. Int. 2012. V. 38. P. 6431–6434. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.05.018

- 12. Xu Y., Hong Zh., Xia L., Yang J., Wei M. One Step Sol-Gel Synthesis of Li₂ZnTi₃O₈/C Nanocomposite with Enhanced Lithium-Ion Storage Properties // Electrochim. Acta. 2013. V. 88. P. 74–78. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.10.044
- 13. Стенина А.И., Никифорова А.П., Кулова Л.Т., Скундин М.А., Ярославцев Б.А. Электрохимические свойства наноматериалов $Li_2ZnTi_3O_8/C$ // Российские нанотехнологии. 2017. Т. 12. № 2. С. 30—37.
- Camara M.S.C., Lisboa-Filho P.N., Cabrelon M.D., Gama L., Ortiz W.A., Paiva-Santos C.O., Leite E.R., Longo E. Synthesis and Characterization of Li₂ZnTi₃O₈ Spinel Using the Modified Polymeric Precursor Method // Mater. Chem. Phys. 2003. V. 82. P. 68–72. https://doi.org/10.1016/S0254-0584(03)00144-5
- Camara M.S.C., Gurgel M.F.C., Lazaro S.R., Boschi T.M., Pizani P.S., Leite E.R., Beltran A., Longo E. Room Temperature Photoluminescence of the Li₂ZnTi₃O₈ Spinel: Experimental and Theoretical // Int. J. Quantum Chem. 2005. V. 103. P. 580–587. https://doi.org/10.1002/qua.20549
- Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standard: Card № 00-049-0449.
- 17. Wang L., Meng Zh., Wang H., Li X., Zang G. Effects of TiO₂ Starting Materials on the Synthesis of Li₂ZnTi₃O₈ for Lithium-Ion Battery Anode // Ceram. Int. 2016. V. 42. P. 16872–16881. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.07.184
- Li Y, Du Ch., Liu J., Zhang F, Xu Q., Qu D., Zhang X., Tang Zh. Synthesis and Characterization of Li₂Zn_{0.6}Cu_{0.4}Ti₃O₈ Anode Material via a Sol-Gel Method // Electrochim. Acta. 2015. V. 167. P. 201– 206. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.03.138
- Liu T., Tang H., Zan L., Tang Zh. Comparative Study of Li₂ZnTi₃O₈ Anode Material with Good High Rate Capacities Prepared by Solid State, Molten Salt and Sol-Gel Methods // J. Electroanal. Chem. 2016. V. 771. P. 10–16.
 - https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.03.036
- 20. Chen W., Du R., Ren W., Liang H., Xu B., Shu J., Wang Zh. Solid-State Synthesis of Li₂Co_{0.5}Cu_{0.5}Ti₃O₈ and Li₂CoTi₃O₈ and Their Comparative Lithium Storage Properties // Ceram. Int. 2014. V. 40. № 8. Part B. P. 13757−13761. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.05.083
- 21. *Мацукевич И.В., Кулак А.И., Полховская О.В., Кулёмин Д.А.* Сравнительный анализ получения титанатов лития // Докл. НАН Беларуси. 2020. Т. 64. № 1. С. 42—49. https://doi.org/10.29235/1561-8323-2019-63-6-42-49