УДК 544.643.076.2:544.6.076.324.2

СИНТЕЗ АНОДНОГО МАТЕРИАЛА $LI_4TI_5O_{12}$ В СРЕДЕ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

[1]Сибиряков Р.В., [1]Кудрявцев Е.Н., [1]Агафонов Д.В., [1]Нараев В.Н., [2]Бобыль А.В.

[1]ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», Санкт-Петербург, e-mail: sibirroman57@mail.ru;

[2]ФГБУН «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН», Санкт-Петербург, e-mail: bobyl@theory.ioffe.ru

Разработана методика жидкофазного синтеза титаната лития состава $Li_4Ti_5O_{12}$ с использованием тетрахлорида титана и гидрооксида лития в качестве исходных компонентов. Для исключения затруднений, связанных с бурным, трудноконтролируемым взаимодействием тетрахлорида титана с водой, использована операция предварительного растворения тетрахлорида титана в этиленгликоле. Проведены исследования полученных образцов $Li_4Ti_5O_{12}$ методами рентгеноструктурного анализа, микроструктурного анализа и сканирующей электронной микроскопии. В составе полупродуктов синтеза обнаружены примеси хлора, не удаляемые промывкой. Электрохимическое поведение и активность полученного электродного материала изучены на макетах литий-ионных аккумуляторов. Показана взаимосвязь электрохимических свойств полученного продукта со временем синтеза, а аномально высокая ёмкость первого цикла заряда-разряда связана электрохимически активными примесями, не способными к обратимому заряду и разряду.

Ключевые слова: литий-ион, $Li_4Ti_5O_{12}$, титанат лития, анодный материал, синтез титаната лития

SYNTHESIS OF $LI_4TI_5O_{12}$ IN ETHYLENE GLYCOL MEDIUM

[1]Sibiryakov R.V., [1]Kudryavtsev E.N., [1]Agafonov D.V., [1]Naraev V.N., [2]Bobyl A.V.

[1]Saint-Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Saint-Petersburg, e-mail: sibirroman57@mail.ru;

[2]Ioffe Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences, Saint-Petersburg, e-mail: bobyl@theory.ioffe.ru

Lithium-ion batteries are attracting plenty of attention nowadays. $Li_4Ti_5O_{12}$ is one of the promising anode materials, featuring high energy efficiency, long cycle life and low cost. A new wet synthesis of $Li_4Ti_5O_{12}$ using $TiCl_4$ and LiOH precursors is investigated in this study. To eliminate difficulties associated with vigorous reaction of $TiCl_4$ with water, ethylene glycol medium is used. X-ray diffractometry, microstructural analysis and scanning electron microscopy are used to investigate physical properties of acquired material. Electrochemical performance of $Li_4Ti_5O_{12}$ is investigated using galvanostatic cycling with potential limitation of CR2032 test cells with lithium counter electrode. It is shown in the study, that 24 hours of boiling of the precursors in ethylene glycol and 3 hours of firing at 500°C is enough to acquire $Li_4Ti_5O_{12}$ with particle size less than 100 nm. Increasing synthesis time does not lead to better performance, but, on the contrary, decreases discharge capacity and purity of $Li_4Ti_5O_{12}$. It is shown, that traces of Cl-ion were present in the intermediate product of the long synthesis, which were not removed by washing with water. High discharge capacity (> 200 mAh/g) acquired on the first discharge cycle is associated with TiO_2 impurity, which become electrochemically inactive on the second discharge cycle.

Keywords: lithium-ion, $Li_4Ti_5O_{12}$, lithium titanate, anode material, lithium titanate synthesis

В некоторых практических приложениях актуальным является достижение максимального циклического ресурса литий-ионного аккумулятора (ЛИА). Одним из ограничителей циклов заряда-разряда является традиционный анодный материал, изготавливаемый на основе углерода. В то же время, известно, что использование материалов со структурой шпинели как для положительного, так и для отрицательного электрода, даёт возможность значительно повысить циклируемость ЛИА. При этом желательно получать высокодисперсные материалы с большой удельной поверхностью для увеличения площади контакта между активным материалом, электропроводной добавкой и электролитом [1]. По этой причине необходимо синтезировать более пористые и менее агломерированные продукты.

Наиболее перспективным анодным материалом для ЛИА (а также, возможно, для гибридных суперконденсаторов [2–5]) является кубическая шпинель $Li_4Ti_5O_{12}$ (титанат лития). Данный материал обеспечивает пологие разрядные и зарядные характеристики при среднем потенциале 1,5 В относительно литиевого электрода сравнения. Особенно важно, что в процессах интеркаляции и деинтеркаляции ионов Li^+, деформация кристаллической решётки практически отсутствует (менее 1 %), что позволяет считать титанат лития материалом с нулевым напряжением решётки [6]. Как следствие, данный материал может выдерживать десятки тысяч циклов заряда-разряда при высокой глубине разряда без потери ёмкостных характеристик. При этом ион лития в структуре $Li_4Ti_5O_{12}$ имеет высокую

подвижность [7], что позволяет применять большие токи заряда и разряда.

В системе Li_2O-TiO_2 шпинель состава $Li_4Ti_5O_{12}$ является одной из стабильных фаз. В процессе заряда она принимает 3 иона Li^+ на одну формульную единицу. Механизм внедрения основан на фазовом переходе, позволяющем восстанавливаться 3 атомам Ti^{4+} из 5, что дает теоретическую удельную ёмкость 175 мАч/г [8]. На практике достигнута удельная ёмкость на уровне 150–160 мАч/г после 100 глубоких разрядных циклов [9].

Методы синтеза

Существует несколько основных способов синтеза титаната лития: твёрдофазный, золь-гель, гидротермальный и их разновидности.

В большинстве случаев $Li_4Ti_5O_{12}$ получают твёрдофазной реакцией взаимодействия стехиометрических количеств оксида титана (TiO_2) и карбоната лития (Li_2CO_3) или оксида титана и гидроксида лития (LiOH) [10–11]. Хотя этот метод предпочитается многими авторами вследствие своей простоты, он имеет некоторые недостатки: большой размер получаемых частиц, неконтролируемая и неравномерная морфология, широкий диапазон размеров частиц, непостоянство их состава. Кроме того, процесс требует длительного прокаливания. Все эти недостатки вытекают из низкой реакционной способности оксида титана.

Много исследований посвящено альтернативному методу синтеза – золь-гель процессу. В основе этого метода лежит взаимодействие литирующей добавки с соединениями титана, полученными в виде геля из различных прекурсоров, непосредственно в ходе синтеза. В работах [12–14] был получен наноразмерный анодный материал $Li_4Ti_5O_{12}$ с высокими электрохимическими характеристиками, дающими возможность заряжать ЛИА большими токами. Некоторые авторы используют органические соединения титана, что расширяет спектр прекурсоров для таких синтезов [15–17]. Золь-гель процесс приводит к получению смеси веществ, содержащих литий и титан, состав которых обычно не исследуется. Вслед за золь-гель процессом проводится термообработка, приводящая к получению $Li_4Ti_5O_{12}$. Однако, по некоторым данным [14], даже высокая температура прокаливания, позволяющая улучшить фазовую чистоту и электрохимические свойства продукта, не позволяет добиться стабильного стехиометрического состава.

Экспериментальная часть

В настоящей работе для получения наноразмерного титаната лития $Li_4Ti_5O_{12}$ использован жидкофазный синтез из тетрахлорида титана и гидроксида лития. Тетрахлорид – недорогое и доступное соединение титана, которое легко может быть получено в очень чистом состоянии. Использование тетрахлорида титана осложняется его бурным взаимодействием с водой и водными растворами. При гидролизе тетрахлорида титана, в зависимости от условий, может получаться как активная титановая кислота в орто-форме, так и инертная мета-форма. Для использования тетрахлорида титана была разработана методика синтеза, в которой его предварительно растворяли в этиленгликоле.

Синтез $Li_4Ti_5O_{12}$ осуществлялся в стеклянной колбе с обратным холодильником, при температуре кипения смеси.

Тетрахлорид титана в количестве 0,5 моля растворялся в этиленгликоле при интенсивном перемешивании. Растворение сопровождалось значительным тепловым эффектом и приводило к получению прозрачного раствора, состав которого мы не исследовали. Обнаружение в составе получаемых продуктов соединений углерода позволяет предположить образование комплексов титана с этиленгликолем или продуктами его превращения.

К полученному раствору добавлялся насыщенный водный раствор, содержащий 3 моля гидроксида лития. Полученный золь белого цвета нагревался до температуры кипения (~105 °C) и кипятился, при первом варианте синтеза, в течение 120 часов.

После завершения кипячения образовавшийся осадок отфильтровывался и промывался в течение 8 часов разбавленным раствором аммиака. Затем проводилась сушка осадка, сначала при температуре 80 °C в течение 4 часов, далее при 120 °C в течение 3 часов. После сушки продукт прокаливался в муфельной печи при температуре 500 °C на воздухе в течение 3 часов. Для проведения анализа были отобраны пробы полученного титаната лития до и после высокотемпературной обработки.

Второй вариант синтеза проводился аналогично первому, однако время кипячения было уменьшено до 24 часов. По окончании синтеза реакционную смесь частично нейтрализовали соляной кислотой до слабощелочной реакции, обработали полиакриламидом для коагуляции осадка и отфильтровали его с промывкой до отрицательной реакции на хлорид-ион. Сушка и термообработка не отличались от первого синтеза.

Аналитические исследования

Рентгеноструктурный анализ образцов проводился на порошковом дифрактомет-

ре Rigaku D/max-RC с вращающимся анодом с использованием излучения Cu-Кα_1 (λ = 1,5406 А).

Исследование морфологии поверхности проводилось на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM 7001F при напряжении 2–5 кВ. Прибор оснащен энергодисперсионным полупроводниковым спектрометром для микрорентгеноспектрального анализа. Анализ элементного состава поверхностей проводился при ускоряющем напряжении 5 кВ.

С помощью сканирующего электронного микроскопа (далее SEM) была изучена морфология поверхности образца 120 часов синтеза до и после прокаливания. На рис. 1 представлены изображения поверхности образца, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM-изображение) до прокаливания (а) и после прокаливания (б). Видно, что при обжиге происходит заметное изменение продукта.

Рис. 1, в иллюстрирует морфологию поверхности образца 120-часового синтеза после прокаливания в более крупном масштабе. Видно, что поверхность пористая и на ней трудно выделить отдельные частицы и оценить их размер.

На рис. 1, г представлено изображение поверхности образца 24-часового синтеза после прокаливания. Видно, что продукт представляет собой спечённую массу, состоящую из частиц размерами 100–500 нм. Поверхность материала пористая и, следовательно, можно заключить, что активная масса на его основе должна показывать хорошую работоспособность, что и было подтверждено последующими электрохимическими испытаниями.

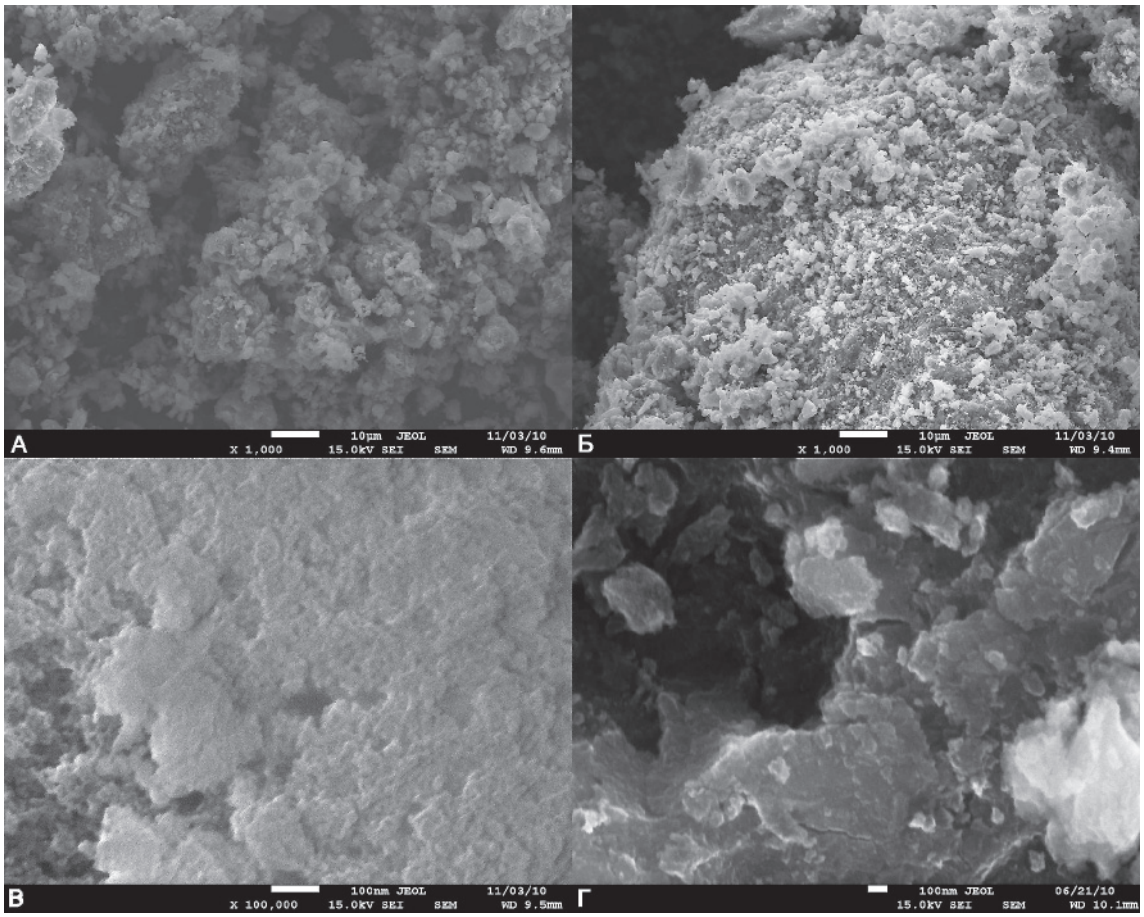

Рис. 1. Снимки со сканирующего электронного микроскопа:
а – продукта 120-часового синтеза до прокаливания; б – продукта 120-часового синтеза после прокаливания; в – продукта 120-часового синтеза после прокаливания (крупно);
г – продукта 24-часового синтеза после прокаливания

Микрорентгеноспектральный анализ образцов 120-часового синтеза показал наличие в непрокалённом материале примеси хлора и углерода, что свидетельствует о сохранении в продукте оксихлоридов, несмотря на сильнощелочную среду реакционной смеси. Содержание углерода в образце, скорее всего, связано с продуктами превращения этиленгликоля. Соотношение Ti/O составило 1/4,5, что соответствует гидратированным формам титановой кислоты.

Рентгенофазовый анализ непрокалённого образца 120-часового синтеза показал наличие в нём большого количества примесей и отсутствие целевого продукта. После прокаливания появляются пики титаната лития $Li_4Ti_5O_{12}$, хотя присутствует большое число пиков примесей и побочных продуктов. Аморфная составляющая в обоих образцах примерно одинакова.

Для основной фазы $Li_4Ti_5O_{12}$ по формуле Шеррера (1918 г.) [18] определили истинный размер частиц:

$$t = \frac{K\lambda}{B \cdot \cos\theta_B},$$

где t – толщина кристалла в ангстремах; K – постоянная, равная 0,94; λ – длина волны; B – эффективный размер домена; θ_B – угол Брэгга.

Эффективный размер домена рассчитывается по формуле Варрена [18]:

$$B^2 = B_M^2 - B_S^2,$$

где B_M – уширение полупика максимума образца; B_S – уширение полупика максимума стандарта [18].

Расчеты показали, что размер частиц продукта 120-часового синтеза, определённый по области когерентного рассеяния, составляет 70 нм.

Был проведён рентгенофазовый анализ непрокалённого и прокалённого материала 24-часового синтеза (рис. 2). До прокаливания в продукте наблюдалось содержание рентгеноаморфного материала в количестве не менее 30–40 %, а остальное Li_2CO_3 и Li_2TiO_3. После прокаливания был получен конечный продукт – титанат лития $Li_4Ti_5O_{12}$ с незначительной примесью карбоната лития. Таким образом, при 24-часовом синтезе происходило меньшее образование побочных веществ, а полученные полупродукты были более реакционноспособны. Расчёты по области когерентного рассеивания показали, что размер частиц продукта 24-часового синтеза составляет 60 нм.

Электрохимические исследования

Изучение электрохимических характеристик полученных материалов проводилось на макетах дисковых ЛИА типоразмера CR2032. Противоэлектродом служил металлический литий в избыточном количестве. В этом случае удельная ёмкость макета ЛИА определяется только ёмкостью активного вещества.

Активная масса электродов готовилась в соотношении: активное вещество (80%), сажа (10%), поливинилиденфторид PVDF (10%). PVDF предварительно растворялся в N-метилпирролидоне. Полученная масса протиралась сквозь металлическую сетку (150 меш) и наносилась на алюминиевую фольгу с помощью специального устройства. Толщина слоя активной массы составляла 150 мкм. Далее электрод сушился при температуре 80°C в течение 2 часов, затем при температуре 120°C в течение 1 часа и после сушки прокатывался на вальцах до толщины 100 мкм.

Сборка тестовых макетов и заполнение их электролитом производились в сухом перчаточном боксе. Использовался стандартный, для ЛИА, электролит LP-30, представляющий собой 1M раствор $LiPF_6$ в смеси этилкарбоната, диметилкарбоната и этилметилкарбоната.

Испытания проводились током 0,05 мА на зарядно-разрядном стенде LAND в диапазоне потенциалов от 1 до 3 В.

График циклирования образца, синтезированного в течение 120 часов, привёден на рис. 3. На первом разрядном цикле ёмкость составила 90 мАч/г, а затем снизилась до 35 мАч/г за последующие 5 циклов.

Значительно лучшие результаты были получены для образца, синтезированного за 24 часа. Результаты его циклирования показаны на рис. 4. На графике можно выделить два участка. Первый участок – снижение ёмкости за первые 5 циклов от 340 до 125 мАч/г. Второй участок – выход на плато с ёмкостью 95 мАч/г, которая практически не изменялась за последующие 50 циклов.

Необходимо обратить внимание на высокую начальную емкость синтезированных образцов (при 24-часовом синтезе она даже превышает теоретическую). Данный факт, видимо, объясняется наличием нестабильных, но электрохимически активных примесей.

Выводы

1. Показана принципиальная возможность синтеза титаната лития в водно-этиленгликолевой среде.

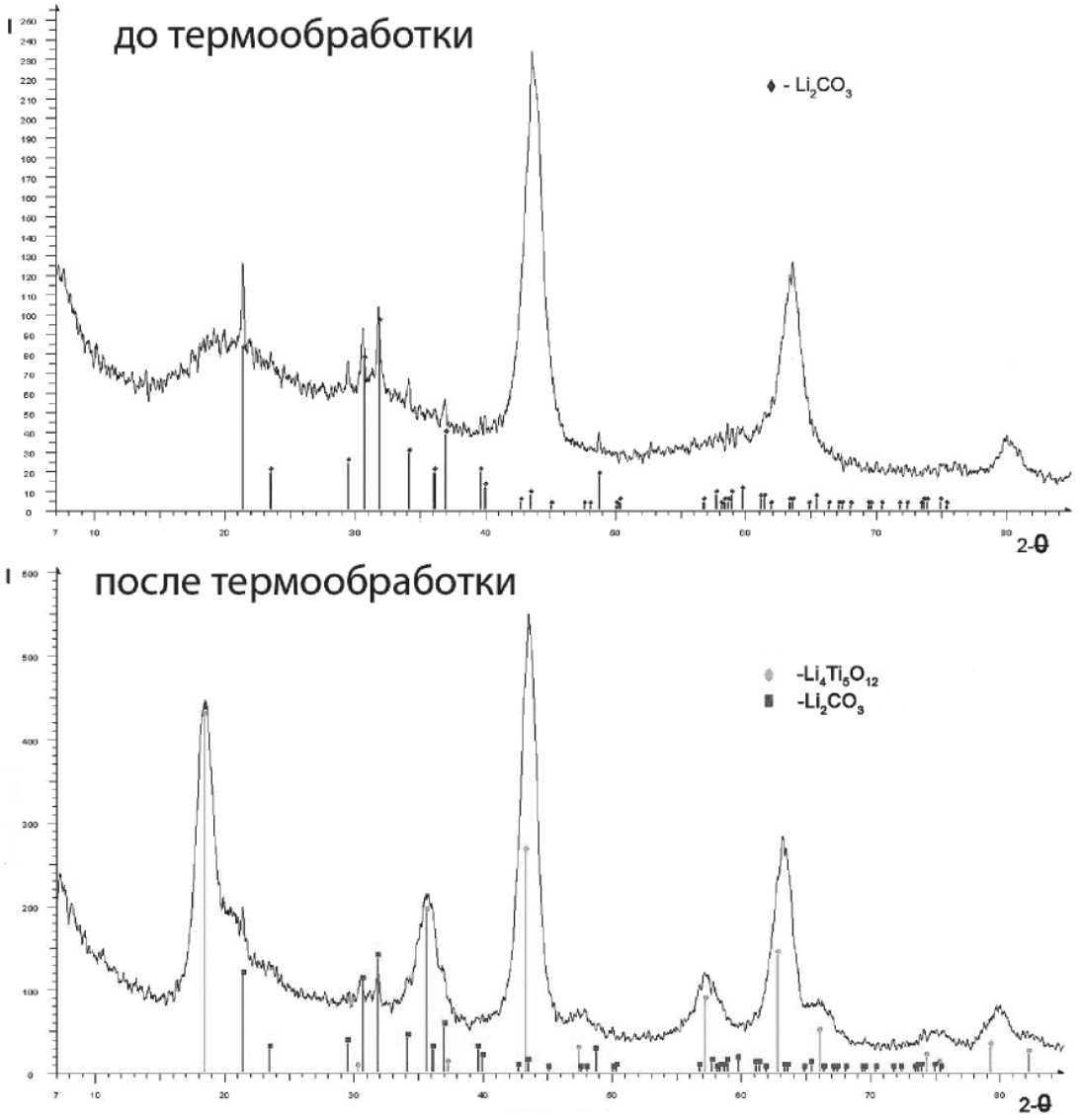

Рис. 2. Сопоставление дифрактограмм образца 24-часового синтеза до и после прокаливания: I – интенсивность, 2-θ (угол Брэгга)

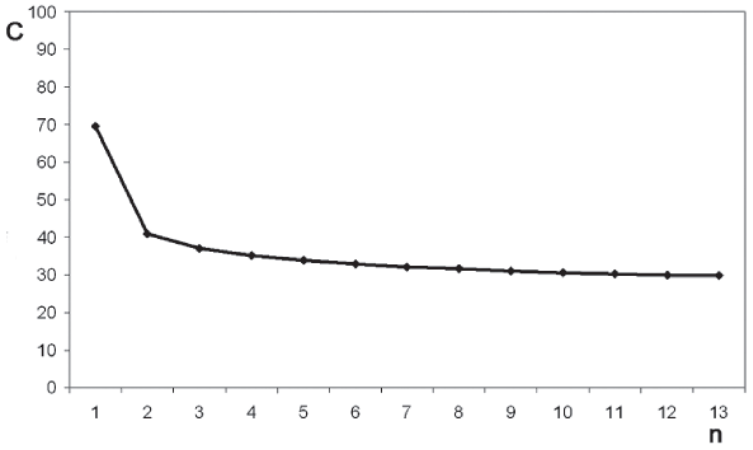

Рис. 3. Результаты циклирования титаната лития, полученного при 120-часовом синтезе: C – ёмкость [мАч/г], n – номер цикла

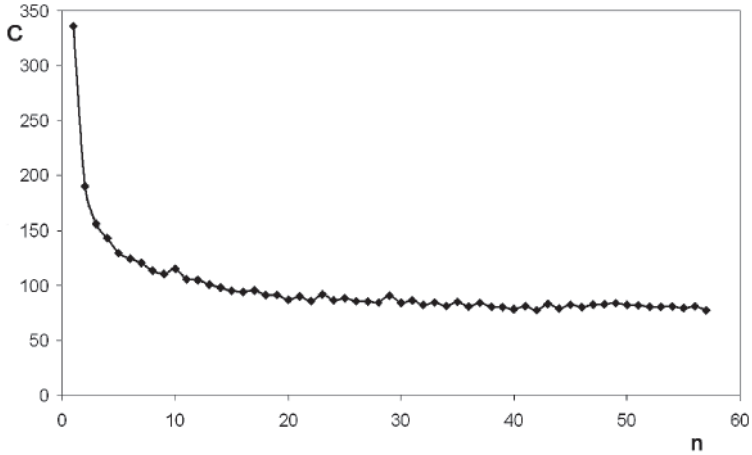

Рис. 4. Результаты циклирования титаната лития при 24-часовом синтезе: С – ёмкость [мАч/г], n – номер цикла

2. Установлено, что увеличение длительности синтеза не ведёт к более полному протеканию целевой реакции. Длительное кипячение не приводит к образованию более литированного продукта, но, в то же время, ведёт к старению осадка и его меньшей реакционной способности при дальнейшем обжиге.

3. Методом микрорентгеноспектрального анализа установлено, что даже при длительном синтезе продукты реакции содержат остаточные примеси хлора, не удаляемые при прокаливании.

4. Продукт, получаемый с использованием синтеза в водно-этиленгликолевой среде, позволяет, при последующем прокаливании, получить материал с размером частиц 60–70 нм.

5. Полученный при 24-часовом синтезе анодный материал при длительном циклировании показывает ёмкость на уровне 100 мАч/г.

6. Высокая начальная ёмкость, превышающая теоретическую, вероятно связана с примесями, обладающими электрохимической активностью, но не обладающими стабильной структурой.

Список литературы

1. Arico A.S. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices / A.S. Arico, P. Bruce, B. Scrosati et al. // Nature Materials. – 2005. – Vol. 4. – P. 366–377.

2. Pasquier A.D. Li4Ti5O12/poly(methyl)thiophene asymmetric hybrid electrochemical device / A.D. Pasquier, A. Laforgue, P. Simon // Journal of Power Sources. – 2004. – Vol. 125. – P. 95–102.

3. Guerfi A. Nano-particle Li4Ti5O12 spinel as electrode for electrochemical generators / A. Guerfi, S. Sevigny, M. Lagace et al. // Journal of Power Sources. – 2003. – Vol. 119. – P. 88–94.

4. Prosini P.P. Li4Ti5O12 as anode in all-solid-state, plastic, lithium-ion batteries for low-power applications / P.P. Prosini, R. Mancini, L. Petrucci et al. // Solid State Ionics. – 2001. – Vol. 144. – P. 185–192.

5. Sannier L. Lithium metal batteries operating at room temperature based on different PEO-PVdF separator configurations / L. Sannier, R. Bouchet, L. Santinacci, et al. // Journal of The Electrochemical Society. – 2004. – Vol. 151. – № 6. – P. A873–A879.

6. Ohzuku T. Zero-strain insertion material of Li[Lil/3Ti5/3]O4 for rechargeable lithium cells / T. Ohzuku, A. Ueda, N. Yamamota // Journal of The Electrochemical Society. – 1995. – Vol. 142. – № 5. – P. A1431–A1435.

7. Takai S. Diffusion coefficient measurement of lithium ion in sintered Li1.33Ti1.67O4 by means of neutron radiography / S. Takai, M. Kamata, S. Fujine et al. // Solid State Ionics. – 1999. – Vol. 123. – P. 165–172.

8. Aldon L. Chemical and electrochemical Li-insertion into the Li4Ti5O12 Spinel / L. Aldon, P. Kubiak, M. Womes et al. // Chemistry of Materials. – 2004. – Vol. 16. – №26. – P. 5721–5725.

9. Masatoshi M. Development of long life lithium ion battery for power storage / M. Majima, S. Ujiie, E. Yagasaki et al. // Journal of Power Sources. – 2001. – Vol. 101. – P. 53–59.

10. Wen Z. Composite anode materials for Li-ion batteries / Z. Wen, X. Yang, S. Huang // Journal of Power Sources. – 2007. – Vol. 174. – P. 1041–1045.

11. Guerfi A. Nano electronically conductive titanium-spinel as lithium ion storage negative electrode / A. Guerfi, P. Charest, K. Kinoshita et al. // Journal of Power Sources. – 2004. – Vol. 126. – P. 163–168.

12. Amatucci G.G. An asymmetric hybrid nonaqueous energy storage cell / G.G. Amatucci, F. Badway, A.D. Pasquier, T. Zheng // Journal of The Electrochemical Society. – 2001. – Vol. 148. – №8. – P. A930–A939.

13. Hao Y. Synthesis by citric acid sol–gel method and electrochemical properties of Li4Ti5O12 anode material for lithium-ion battery / Y. Hao, O. Lai, D. Liu. et al. // Materials Chemistry and Physics. – 2005. – Vol. 94. – № 2–3. – P. 382–387.

14. Hao Y. Synthesis by TEA sol–gel method and electrochemical properties of Li4Ti5O12 anode material for lithium-ion battery / Y. Hao, Q. Lai, Z. Xu et al. // Solid State Ionics. – 2005. – Vol. 176. – P. 1201–1206.

15. Hao Y. Synthesis and characterization of spinel Li-4Ti5O12 anode material by oxalic acid-assisted sol–gel method / Y. Hao, Q. Lai, J. Lu et al. // Journal of Power Sources. – 2006. – Vol. 158. – P. 1358–1364.

16. Li J. Controllable formation and electrochemical properties of one-dimensional nanostructured spinel Li4Ti5O12 /

J. Li, Z. Tang, Z. Zhang // Electrochemistry Communications. – 2005. – Vol. 7. – P. 894–899.

17. Kim H. Novel synthesis method and electrochemical characteristics of lithium titanium oxide as anode material for high power device / H. Kim, M. Oh, W. Son et al. // 8th international conference on properties and applications of dielectric materials : conference publications. – Bali, 2006. – P. 464–467.

18. West A.R. Solid Sate Chemistry and its Applications. – New York: John Wiley and Sons, 1984. – 742 p.

References

1. Arico A.S., Bruce P., Scrosati B., Tarascon J.M., Schalkwijk W., *Nature Materials,* 2005, Vol. 4, pp. 366–377.

2. Pasquier A.D., Laforgue A., Simon P., *Journal of Power Sources*, 2004, Vol. 125, p. 95–102.

3. Guerfi A., Sevigny S., Lagace M., Hovington P., Kinoshita K., Zaghib K., *Journal of Power Sources*, 2003, Vol. 119, p. 88–94.

4. Prosini P.P., Mancini R., Petrucci L., Contini V., Villano P., *Solid State Ionics*, 2001, Vol. 144, pp. 185–192.

5. Sannier L., Bouchet R., Santinacci L., Grugeon S., Tarascon J.M., *Journal of The Electrochemical Society*, 2004, Vol. 151, no. 6, pp. A873–A879.

6. Ohzuku T., Ueda A., Yamamota N., *Journal of The Electrochemical Society*, 1995, Vol. 142, no. 5, pp. A1431–A1435.

7. Takai S., Kamata M., Fujine S., Yoneda K., Kanda K., Esaka T., *Solid State Ionics*, 1999, Vol. 123, pp. 165–172.

8. Aldon L., Kubiak P., Womes M., Jumas J.C., Fourcade J.O., Tirado J.L, Corredor J.I., Vicente C.P., *Chemistry of Materials*, 2004, Vol. 16, no. 26, pp. 5721–5725.

9. Majima M., Ujiie S., Yagasaki E., Koyama K., Inazawa S., *Journal of Power Sources*, 2001, Vol. 101, pp. 53–59.

10. Wen Z., Yang X., Huang S., *Journal of Power Sources*, 2007, Vol. 174, pp. 1041–1045.

11. Guerfi A., Charest P., Kinoshita K., Perrier M., Zaghib K., *Journal of Power Sources*, 2004, Vol. 126, pp. 163–168.

12. Amatucci G.G., Badway F., Pasquier A.D., Zheng T., *Journal of The Electrochemical Society*, 2001, Vol. 148, no. 8, pp. A930–A939.

13. Hao Y., Lai O., Liu D., Xu Z., Ji X., *Materials Chemistry and Physics*, 2005, Vol. 94, no. 2–3, pp. 382–387.

14. Hao Y., Lai Q., Xu Z., Liu X., Ji X., *Solid State Ionics*, 2005, Vol. 176, pp. 1201–1206.

15. Hao Y., Lai Q., Lu J., Wang H., Chen Y., Ji X., *Journal of Power Sources*, 2006, Vol. 158, pp. 1358–1364.

16. Li J., Tang Z., Zhang Z., *Electrochemistry Communications*, 2005, Vol. 7, pp. 894–899.

17. Kim H., Oh M., Son W., Kim T., Park S., *Conference Publications of IEEE 8th international conference on properties and applications of dielectric materials*, Bali, 2006, pp. 464–467.

18. West A.R. *Solid Sate Chemistry and its Applications*. New York: John Wiley and Sons, 1984. 742 p.

Рецензенты:

Гарабаджиу А.В., д.х.н., профессор, проректор по научной работе ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», г. Санкт-Петербург;

Поняев А.И., д.х.н., профессор, начальник управления научных исследований ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», г. Санкт-Петербург.

Работа поступила в редакцию 09.08.2012.