

УДК 66.091:621.3.032.22

**ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА АНОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ
ЛЕГИРОВАННОГО ЛАНТАНОМ (III) ТИТАНАТА ЛИТИЯ**

¹Иваненко В.И., ¹Маслова М.В., ¹Куншина Г.Б., ²Агафонов Д.В., ¹Владимирова С.В.

¹Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук» (ИХТРЭМС КНЦ РАН), Апатиты, e-mail: ivanenko@chemy.kolasc.net.ru;

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, e-mail: phti@lti-gti.ru

Методом ионного обмена в водной среде синтезирован гидратированный прекурсор с отношением Li:Ti=4:5. При термообработке прекурсора образуются наноразмерные монофазные кристаллические порошки титаната лития. Изучено влияние температуры и времени термообработки на дисперсность и фазовый состав кристаллических порошков. Изучено влияние легирования порошков титаната лития катионами лантана (III). При увеличении температуры и времени термообработки наблюдается укрупнение частиц порошка. При введении катионов лантана (III) в состав порошка титаната лития размер частиц уменьшается. Легированные лантаном (III) порошки менее восприимчивы к условиям термической обработки. Легирование лантаном (III) приводит к образованию структурных дефектов, которые создают микронапряжения и не позволяют формировать относительно крупные кристаллиты. Уменьшение размеров частиц порошков титаната лития легированием катионами лантана (III) и формирование композитов, содержащих твердый электролит, обеспечивает повышение литий-ионной проводимости материала на 2–3 порядка (с $1,7 \cdot 10^{-7}$ до $5 \cdot 10^{-5}$ См·см⁻¹). Повышение проводимости при легировании титаната лития катионами лантана (III) повышает зарядно-разрядные характеристики материала и их стабильность при циклировании литий-ионного аккумулятора. Легирование титаната лития катионами лантана (III) повышает обратимость процесса интеркаляции – деинтеркаляции катионов лития в структуре материала. Полученные материалы характеризуются высокими и стабильными значениями емкости макета литий-ионного аккумулятора при циклировании в режиме «заряд – разряд».

Ключевые слова: синтез, титанат лития, легирование, электрохимические свойства, анодный материал

**PREPARATION AND PROPERTIES OF ANODE MATERIAL BASED
ON LITHIUM TITANATE DOPED WITH LANTHANUM (III)**

¹Ivanenko V.I., ¹Maslova M.V., ¹Kunshina G.B., ²Agafonov D.V., ¹Vladimirova S.V.

¹I.V. Tananaev Institute of chemistry and technology of rare elements and mineral raw materials – a separate division of the Federal state institution of science of the Federal research center «Kola scientific center of the Russian Academy of Sciences», Apatity, e-mail: ivanenko@chemy.kolasc.net.ru;
²St. Petersburg state technological Institute (technical University), St. Petersburg, e-mail: phti@lti-gti.ru

The hydrated precursor with the ratio Li:Ti=4:5 was synthesized in the aqueous medium by the ion exchange method. During the heat treatment of the precursor nanosized monophase crystalline powders of lithium titanate (Li₄Ti₅O₁₂) are formed. The effect of temperature and heat treatment time on the dispersion and phase composition of crystalline powders is studied. The effect of lithium titanate powders doping with lanthanum (III) cations is studied. Increasing temperature and calcination time leads to the aggregation of powder particles. When lanthanum (III) cations are introduced into the lithium titanate powder, the particle size decreases. Doped lanthanum (III) powders are less sensitive to heat treatment. Doping with lanthanum (III) leads to the formation of structural defects. These defects create micro-stresses and do not allow to form relatively large crystallites. Reducing the particle size of lithium titanate powders by doping with lanthanum (III) cations and forming composites containing a solid electrolyte provides an increase in the lithium-ion conductivity of the material by 2-3 orders of magnitude (from $1.7 \cdot 10^{-7}$ to $5 \cdot 10^{-5}$ Sm·cm⁻¹). Increased conductivity during lithium titanate doping with lanthanum (III) cations improves charge-discharge characteristics of the material and their stability during lithium-ion battery cycling. Doping of lithium titanate with lanthanum(III) cations increases the reversibility of the lithium cations intercalation – deintercalation process in the structure of the material. The obtained materials are characterized by high and stable values of the capacity of the lithium-ion battery under «charge-discharge» mode.

Keywords: synthesis, lithium titanate, doping, electrochemical properties, anode material

Титанат лития является перспективным электродным материалом для литий-ионных химических источников тока, используемых в устройствах современных средств связи, компьютерной техники, широкого круга оборудования гражданского и специального назначения [1–3]. Его использование позволяет

в процессе интеркаляции – деинтеркаляции лития при эксплуатации источника тока избежать объемного изменения структуры материала, обеспечить повышенную взрыво- и пожаробезопасности всего устройства.

Главное преимущество титаната лития состоит в том, что рабочий потенциал тако-

го электрода более, чем на 1 В положительнее потенциала литиевого электрода, что исключает образование дендритов и восстановление электролита. Вместе с тем, основным недостатком титаната лития состава $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, как и ряда других используемых в литий-ионных аккумуляторах электродных материалов, является низкая электронная и ионная проводимость [4–6], что обуславливает недостаточную и нестабильную емкость аккумулятора и, как следствие, неудовлетворительную циклируемость при интеркаляции-деинтеркаляции ионов лития в режиме «заряд – разряд». Улучшение этих показателей может быть достигнуто разработкой методов синтеза высокодисперсных порошков, допирования гетеровалентными компонентами и создания композитов электродный материал – твердый электролит. В настоящее время проблема гетеровалентного допирования титаната лития далека от своего окончательного решения и требует накопления обширного экспериментального материала по методам синтеза. Для получения ультрадисперсных порошков титаната лития перспективен синтез в жидких средах, обеспечивающий высокую степень гомогенизации компонентов в системе. Золь-гель синтез сложных оксидов титана (IV) предполагает гидролиз солей с образованием оксогидрокомплексов состава $\text{TiO}_{2-x}(\text{OH})_{2x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, взаимодействие которых с катионами металлов должно приводить к образованию соединений заданного состава. Однако характерные для оксогидросоединений титана (IV) процессы оляции и оксоляции нарушают стехиометрию синтезируемых целевых соединений, в результате чего наблюдается появление примесных фаз. Для предотвращения процессов оляции-оксоляции и сохранения ионообменных центров предложено использовать в качестве прекурсоров высокогидратированные соединения состава $\text{TiO}_2 \cdot (\text{OH})_{2-x} \cdot aq$ с молярным отношением $\text{NH}_4^{1-x} \cdot \text{Ti}(\text{IV})_{4/2+2x}$, не меньшим, чем отношение катионов щелочного металла и титана в целевом продукте [7]. Такой прекурсор может быть получен гидролизом аммоний титанил сульфата состава $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, являющегося продуктом переработки титанового сырья [8]. Замещение в продукте гидролиза аммоний титанил сульфата катионов аммония на катионы лития обеспечивает заданное соотношение металлов. Дегидратация и кристаллизация такого гидратированного литий-замещенного соединения после термообработки приводит к образованию соединения требуемого состава.

Целью исследования явилось изучение влияния легирования катионами лантана (III) высокогидратированного титанам-

мониевого прекурсора на дисперсность, фазовый состав и электрохимические свойства порошков титаната лития состава $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Выбор в качестве допанта лантана (III) обусловлен возможностью создания как дефектной структуры материала, так и композита с равномерно распределенным твердым электролитом состава $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$, обладающим высокой литий-ионной проводимостью [9–11].

Материалы и методы исследования

Титанат лития синтезировали в виде высокодисперсных порошков согласно [7, 8]. Для синтеза использовали титанаммониевый прекурсор, который был получен гидролизом $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при введении его раствора в концентрированный раствор аммиака. Отличительной особенностью исходных титаносодержащих растворов является их технологичность: низкое концентрационное отношение $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{TiO}_2$ значительно сокращает расход реагентов на получение целевого продукта, а образующийся в результате гидролиза раствор сульфата аммония может быть возвращен на получение исходного сульфата титанила и аммония. Титанаммониевый прекурсор отмывали от избытка аммиака репульпированием в воде до pH 8–8,5. Замещение катионов аммония на катионы лития проводили при температуре 90–95 °C обработкой раствором гидроксида и нитрата лития при отношении Li:Ti(IV) 0,8–1,04 моль/моль. Допирование катионами лантана (III) осуществляли введением в суспензию раствора нитрата лантана при контролируемых значениях pH. Дальнейшая термообработка замещенного литием прекурсора обеспечивала получение целевого продукта. При анализе состава твердых фаз и растворов использовали атомно-адсорбционный спектрофотометр AAS 300 Perkin-Elmer, массспектрометр «ELAN 9000 DRC-e» фирмы PerkinElmer, спектрометр ICPS-9000 фирмы Shimadzu (Япония). Дифференциально-термическое и термогравиметрическое исследование проводили при 25–1000 °C на анализаторе NETZSCH STA 409 PC/PG Luxx. Значения pH водных растворов и суспензий, содержащих синтезированные соединения, измерены на иономере И-130.2М.1. Фазовый состав образцов синтезированных продуктов изучен на дифрактометре ДРОН-3 с CuK_α -излучением и графитовым монохроматором. Для идентификации фаз использовали банк данных JCPDS. Контроль размера частиц, морфологии их поверхности и величины удельной поверхности твердых фаз проводили методом десорбции азота на приборе «FlowSorb II 2300» фирмы Micromeritics (США) и методом сканирующей электронной микроскопии с использованием SEM LEO-420. Измерения проводимости (σ) выполняли методом спектроскопии электрохимического импеданса в двухэлектродной ячейке с использованием импедансметра Elins Z-2000 в диапазоне частот 10^2 – 2×10^6 Гц при амплитуде сигнала 50–100 мВ. Образцы таблеток диаметром 10–12 мм и высотой 2–3 мм готовили по керамической технологии. Electrodes наносили на торцы таблеток натиранием мелкодисперсного графитового порошка. Гальваностатическое циклирование макетов аккумулятора при тестировании полуячейки в режиме заряд – разряд проводили в диапазоне от 3 до 1 В при скорости 0,05 и 0,2 С с исполь-

зованием многоканального стенда LANDCT2001A и потенциостата-гальваностата MetrohmAutolab PGSTAT30. Электродную массу для электрохимических измерений получали смешиванием порошка титаната лития, ацетиленовой сажи и поливинилиденфторида в N-метилпирролидоне. Электролитом служил 1 М раствор LiBF_4 в смеси с пропиленкарбонатом. В качестве противоиэлектрода и электрода сравнения использовали металлический литий.

Результаты исследования и их обсуждение

Исследования показали, что, согласно [7, 8], замещение катионов аммония на катионы лития в высокогидратированном титанаммониевом прекурсор обеспечивает получение рентгеноаморфного гидратированного сложного оксида титана и лития с отношением $\text{Li}:\text{Ti}$, равным 4:5. При его термолитизе в интервале $50\text{--}300^\circ\text{C}$ наблюдается эндотермический эффект, отвечающий практически полной дегидратации. В интервале $320\text{--}350^\circ\text{C}$ завершается кристаллизация с образованием высокодисперсного монофазного порошка титаната лития. Содержание в продукте Li_2O – 13,5 мас. % и TiO_2 – 86,3 мас. % соответствует $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. При повышении температуры и времени термообработки средний размер частиц порошков увеличивается (рис. 1). Введение на стадии формирования литий-титанового прекурсора до 4 мас. % La (III) не меняет кристаллическую структуру материала, однако при этом увеличивает дисперсность порошка (рис. 1). Дальнейшее увеличение содержания введенных в состав материала катионов лантана (III) позволяет получить композитный материал на основе титаната лития $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ с равномерным распределением в нем твердого электролита $\text{Li}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{TiO}_3$ (рис. 2).

Влияние легирования титаната лития лантаном (III) на дисперсность синтезируемого материала может быть связано с об-

разованием структурных дефектов, которые создают микронапряжения и не позволяют формировать относительно крупные кристаллиты, а также со специфической адсорбцией катионов допанта и локализацией его преимущественно на межзеренных поверхностях, что обуславливает образование избыточных дефектов и в приповерхностной области формирующихся частиц порошка.

В соответствии со спектрами электрохимического импеданса (рис. 3) увеличение дисперсности порошков титаната лития, их легирование катионами лантана (III) и формирование композитов, содержащих твердый электролит $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$, существенным образом сказывается на электропроводности материала: позволяет повысить проводимость керамики синтезированного материала на 2–3 порядка – с $1,7 \cdot 10^{-7}$ до $5 \cdot 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$.

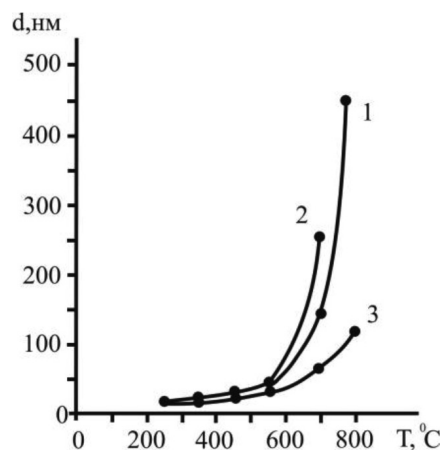


Рис. 1. Зависимость среднего размера частиц порошков титаната лития от температуры термообработки. Время термообработки (час.): 1 – 2; 2 – 8; 3 – 2, порошок легирован 0,5 мас. % лантана (III)

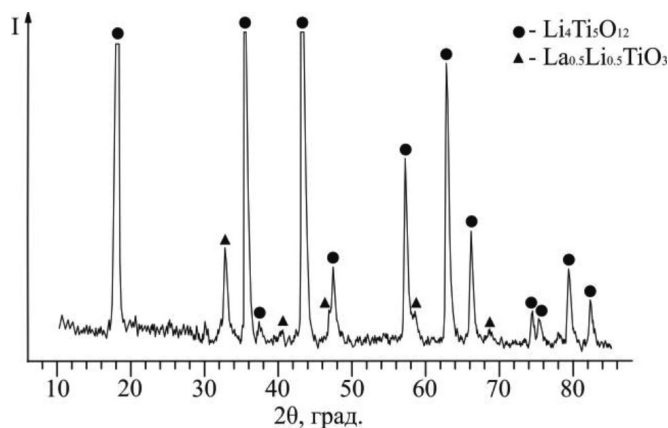


Рис. 2. Рентгенограмма порошка титаната лития ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) с равномерно распределенным в нем твердым электролитом ($\text{Li}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{TiO}_3$). Температура обработки 800°C

Повышение проводимости при модифицировании титаната лития катионами лантана (III) обуславливает улучшенные зарядно-разрядные характеристики и их стабильность при циклировании композита. Причина может состоять в том, что повышение дефектности структуры за счет встраивания ионов лантана (III) в кристаллическую решетку титаната лития уменьшает препятствия для диффузии Li^+ и повышают его коэффициент диффузии.

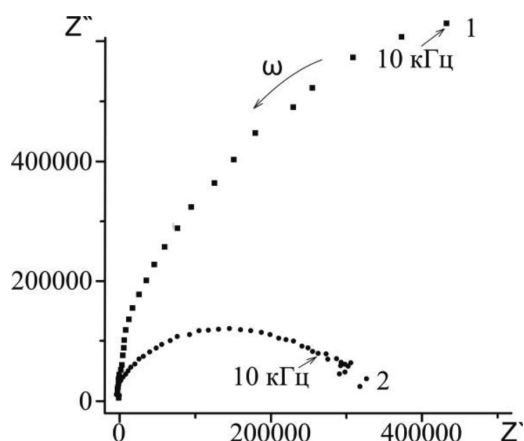


Рис. 3. Годографы электрохимического импеданса (Z'') при 25°C титаната лития состава $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (1) и композита $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, содержащего твердый электролит $\text{Li}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{TiO}_3$ (2)

Результаты исследования электрохимического поведения образцов при скорости циклирования 0,05 и 0,2 С в диапазоне 3–1 В (рис. 4, а и б) показали, что ход зарядных и разрядных кривых практически идентичен. Образцы характеризуются схожим поведением, типичным для титаната лития, что говорит о едином реакционном механизме. При скорости циклирования 0,05 С процессы интеркаляции-деинтеркаляции протекают в широком диапазоне степеней превращения практически при постоянном потенциале, который на плато кривых составляет 1,5 В. Кривые имеют вид, характерный для процессов обратимого типа. Постоянство потенциала для процессов заряда-разряда показывает, что циклирование макета аккумулятора происходит практически без участия фаз переменного состава.

Хотя различие в генезисе материала не сказывается на значении потенциала интеркаляции-деинтеркаляции катионов лития, в целом легирование лантаном (III) на стадии синтеза прекурсора приводит к повышению емкости материала и стабилизации ее при циклировании. Апробация образцов порошков на основе титаната лития в качестве анодного материала показала хорошую ци-

клируемость. Емкость макетов на первых циклах при 0,05 С близка к теоретической и составляет 175–190 $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$. После 40 циклов емкость легированных образцов практически не снижается, а нелегированный титанат лития показывает небольшую деградацию емкости, которая уменьшается до 170 $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$. При скорости циклирования 0,2 С наблюдается уже существенная деградация емкости нелегированного титаната лития: она уменьшается от 150 $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$ на первых циклах до 120 $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$ через 40 циклов. В ходе последующего многократного циклирования наблюдается снижение интенсивности деградации емкости. Для легированного лантаном (III) титаната лития наблюдается увеличение емкости материала и уменьшение ее деградации при многократном циклировании. Значение емкости образца 2 уменьшалась от 160 $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$ на первых циклах до 140 $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$ после 40 циклов. Деградации емкости образца 3 не наблюдалось: ее значение составляло 165–170 $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$ при многократном циклировании. Полученные результаты позволяют сделать вывод о повышенной обратимости процесса интеркаляции-деинтеркаляции Li^+ в структуре титаната лития при его легировании катионами лантана (III).

Выводы

Методом ионного обмена в водной среде синтезирован гидратированный прекурсор с отношением $\text{Li}:\text{Ti}=4:5$, его термообработка обеспечивает получение наноразмерных монофазных кристаллических порошков титаната лития состава $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ со структурой кубической шпинели. Легирование титаната лития катионами лантана (III) до 4 мас. % не меняет кристаллическую структуру материала, но увеличивает дисперсность порошка. Такая зависимость может быть связана с образованием структурных дефектов, которые создают микронапряжения и не позволяют формировать относительно крупные кристаллиты, а также со специфической адсорбцией катионов допанта на межзеренных поверхностях, что обуславливает образование избыточных дефектов в приповерхностной области частиц порошка. Увеличение содержания введенных в состав материала катионов лантана (III) позволяет получить композитный материал титаната лития $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ с равномерным распределением в нем твердого электролита $\text{Li}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{TiO}_3$. Уменьшение размеров частиц порошков титаната лития состава $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ при легировании катионами лантана (III) и формирование композитов, содержащих твердый электролит, увеличивает литий-ионную проводимость на 2–3 порядка, повышает и стабилизирует емкость, предотвращает деградацию материала при циклировании в режиме «заряд – разряд».

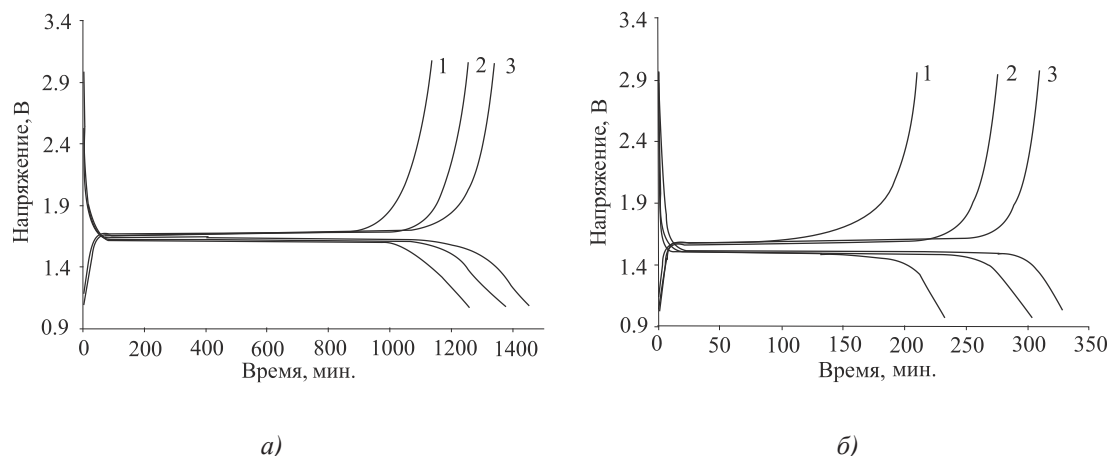


Рис. 4. Зарядно-разрядные кривые макетов полужеек при циклировании током 0,05 С (а) и 0,2 С (б). Анодный материал: 1 – титанат лития; 2 – титанат лития, легированный 0,5 мас. % La (III); 3 – титанат лития, легированный 4 мас. % La (III)

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ) в рамках научного проекта № 17-19-01522.

Список литературы

1. Цивадзе А.Ю., Кулова Т.Л., Скундин А.М. Фундаментальные проблемы литий-ионных аккумуляторов // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. Т. 49. № 2. С. 149–154.
 2. Takada K. Progress and prospective of solid-state lithium batteries. Acta Materialia. 2013. V. 61. P. 759–770. DOI: 10.1016/j.actamat.2012.10.034.
 3. Стенина И.А., Кулова Т.Л., Скундин А.М., Ярославцев А.Б. Анодный материал на основе наноразмерного титаната лития // Журнал неорганической химии. 2015. Т. 60. № 11. С. 1506–1510. DOI: 10.7868/S0044457X15110173.
 4. Сафронов Д.В., Новикова С.А., Скундин А.М., Ярославцев А.Б. Интеркаляция и деинтеркаляция лития из титаната лития и двойного фосфата лития-железа // Неорганические материалы. 2012. Т. 48. № 1. С. 63–68.
 5. Wilkening M., Amade R., Iwaniak W. and Heitjans P. Ultraslow Li diffusion in spinel-type structured $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ – A comparison of results from solid state NMR and impedance spectroscopy. Physical Chemistry Chemical Physics. 2007. V. 9. P. 1239–1246.

6. Wang Y., Zhou A., Dai X., Feng L., Li J., Li J. Solid-state synthesis of submicron-sized $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}_2\text{TiO}_3$ composites with rich grain boundaries for lithium ion batteries. Journal of Power Sources. 2014. V. 266. P. 114–120.
 7. Иваненко В.И., Локшин Э.П., Владимирова С.В., Якубович Е.Н. Способ получения титаната лития со структурой шпинели // Патент РФ 2542273. Патентообладатель ФГБУН Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. 2015. Бюл. № 5.
 8. Маслова М.В., Герасимова Л.Г., Князева А.И. Синтез сорбента на основе гидратированного гидроксооксоитаната // Журнал неорганической химии. 2015. Т. 60. № 4. С. 501–507. DOI: 10.7868/S0044457X15040157
 9. Vidal K., Ortega-San-Martín L., Larrañaga A., Merino R.I., Orera A., Arriortua M. I. Effects of synthesis conditions on the structural, stability and ion conducting properties of $\text{Li}_{0.30}(\text{La}_{0.50}\text{Ln}_{0.50})_{0.567}\text{TiO}_3$ (Ln=La, Pr, Nd) solid electrolytes for rechargeable lithium batteries. Ceramics International. 2014. V. 40. P. 8761–8768. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.01.097.
 10. Yi T.-F., Yang S.-Y., Tao M., Xie Y., Zhu Y.-R., Zhu R.-S. Synthesis and application of a novel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ composite as anode material with enhanced fast charge-discharge performance for lithium-ion battery. Electrochimica Acta. 2014. V.134. P. 377–383.
 11. Ren Y., Chen K., Chen R., Liu T., Zhang Y., Nan C.-W. Oxide Electrolytes for Lithium Batteries. Journal of the American Ceramic Society. 2015. V. 98. P. 3603–3623. DOI: 10.1111/jace.13844.