

## ПИРОЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ АНОДНОГО МАТЕРИАЛА $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ИЗ ТИТАНИЛКАРБОКСИЛАТА ЛИТИЯ

Сибиряков Р. В., Кудрявцев Е. Н., Агафонов Д. В., Нараев В. Н.

*ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет)», Санкт-Петербург, Россия (190013, Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26), e-mail: sibirroman57@mail.ru*

Разработана методика пиролитического синтеза титаната лития состава  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  с использованием титанилкарбоксилата лития в качестве промежуточного продукта. Методами дифференциального термического анализа, рентгеновской дифрактометрии и сканирующей электронной микроскопии исследованы процессы, происходящие при пиролизе титанилоксалата лития. Определён фазовый состав продуктов, образующихся при разных температурах пиролиза. Установлено, что процесс образования титаната лития сопровождается полиморфными превращениями оксидов титана и образованием промежуточной фазы литированного рутила. Синтезирован монофазный титанат лития, не содержащий примесей других веществ. Показано, что изменяя природу органической составляющей титанилкарбоксилата лития, можно получить материалы с различным содержанием углерода. Электрохимическое поведение и активность электродного материала изучены на макетах литий-ионных аккумуляторов. Установлено, что полученный монофазный титанат лития с уникальной структурой наногубки обладает удельной электрической ёмкостью, близкой к теоретической, и способен воспроизводить её в течение множества циклов заряда-разряда.

Ключевые слова: литий-ион,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , титанат лития, анодный материал, синтез титаната лития, титанилоксалат.

## PYROLYTIC SYNTHESIS OF $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ANODE MATERIAL FROM $\text{Li}_{0,8}\text{H}_{1,2}\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$

Sibiryakov R. V., Kudryavtsev E. N., Agafonov D. V., Naraev V. N.

*Saint-Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Saint-Petersburg, Russia, e-mail: sibirroman57@mail.ru*

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  is one of the promising anode materials for lithium-ion batteries, featuring high energy efficiency, long cycle life and low cost. A new pyrolytic synthesis of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  using  $\text{Li}_{0,8}\text{H}_{1,2}\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  is discussed. Differential thermal analysis, x-ray diffractometry and scanning electron microscopy are used to investigate physical and chemical processes during pyrolysis and physical properties of acquired material. It is shown that synthesis process of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  is accompanied by polymorphic transformations of titanium oxides and appearance of rutile intermediate phase. Purity of acquired  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  is confirmed with x-ray diffractometry. It is possible to vary the amount of conductive carbon by changing the organic part of the precursor from oxalate to succinate. Electrochemical performance of the material is investigated using galvanostatic cycling with potential limitation of CR2032 test cells with lithium counter electrode. Near theoretical discharge capacity is acquired for monophasic  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , which is not decreasing during long cycling. It is shown with scanning electron microscopy that the product has nano-sponge structure.

Key words: lithium-ion,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , lithium titanate, anode material, lithium titanate synthesis, titanyl oxalate.

### Введение

В настоящее время наиболее перспективным анодным материалом для ЛИА (а также, возможно, для гибридных суперконденсаторов [10]) является кубическая шпинель  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (титанат лития). Данный материал обеспечивает пологие разрядные и зарядные характеристики при среднем потенциале 1,5 В относительно литиевого электрода сравнения. Принципиально важно, что в процессах интеркаляции и деинтеркаляции ионов  $\text{Li}^+$ , деформация кристаллической решётки практически отсутствует (менее 1 %), что позволяет считать титанат лития материалом с нулевым напряжением решётки [9]. В тех практических

приложениях, где актуальным является достижение максимального циклического ресурса литий-ионного аккумулятора (ЛИА), титанат лития имеет несомненное преимущество перед традиционными материалами на основе углерода.

В процессе заряда титанат лития способен принять 3 иона  $\text{Li}^+$  на одну формульную единицу. Механизм внедрения основан на фазовом переходе, позволяющем восстанавливаться 3 атомам  $\text{Ti}^{4+}$  из 5, что дает теоретическую удельную ёмкость 175 мАч/г. Обычно, на практике достигается удельная ёмкость на уровне 150-160 мАч/г после 100 глубоких разрядных циклов [8].

В системе  $\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2$  шпинель состава  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  является одной из стабильных фаз. Однако получение чистого титаната лития осложняется спецификой химии титана (склонностью его соединений к гидролизу) и малой реакционной способностью оксида титана. Своеобразные свойства титаната лития не позволяют получать его при обычных условиях из водного раствора. При непосредственном взаимодействии оксидов титана и лития образуется метатитанат лития [2]. Другими способами, основанными на взаимодействии соединений лития и титана при высоких температурах, возможно получение целого ряда полититанатов, среди которых дититанат ( $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ ), тетратитанат лития ( $\text{Li}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ ), **собственно пентатитанат ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ )**, гептатитанат ( $\text{Li}_4\text{Ti}_7\text{O}_{16}$ ) и другие титанаты.

### Методы синтеза

Существует множество способов синтеза пентатитаната лития и их вариантов. В большинстве случаев  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  получают твёрдофазной реакцией взаимодействия стехиометрических количеств оксида титана ( $\text{TiO}_2$ ) и карбоната лития ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) или оксида титана и гидроксида лития ( $\text{LiOH}$ ) [6]. Хотя этот метод отличается простотой реализации, 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.

Другая группа синтезов пентатитаната лития включает стадии, в которых используется получение полупродукта, для финишной термообработки, в жидкой среде. Наиболее распространены так называемые золь-гель процессы, в которых оперируют соединениями титана, полученными в виде геля из различных прекурсоров непосредственно в ходе синтеза. Некоторые авторы используют органические соединения титана, что расширяет спектр прекурсоров для таких синтезов [7]. 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  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . Однако, по некоторым данным, даже высокая температура прокаливания, позволяющая улучшить

фазовую чистоту и электрохимические свойства продукта, не позволяет добиться стабильного стехиометрического состава.

Авторами данной статьи ранее исследовались синтезы титаната лития в жидких средах, в том числе в органическом растворителе [4] и в гидротермальных условиях [3]. Продолжением этих работ является настоящая работа, описывающая синтез титаната лития с высокой фазовой чистотой и электрохимическими характеристиками, близкими к теоретическим. В основу разработанной технологии синтеза положено явление термического разложения кислых титанилкарбоксилатов лития.

### **Методика эксперимента**

Синтез титаната лития включает два этапа: приготовления кислого титанилкарбоксилата лития и его пиролитическое разложение с образованием пентатитаната лития.

Необходимая для синтеза титановая кислота готовилась гидролизом тетрахлорида титана в присутствии раствора аммиака. Титановая кислота содержит переменное количество воды, зависящее от условий сушки, и поэтому перед синтезом она анализировалась для определения содержания оксида титана (гравиметрически, после прокаливания при 1000 °С). Титановая кислота растворялась в тёплых концентрированных растворах карбоновых кислот. В полученный прозрачный, иногда опалесцирующий раствор вводилась точная навеска карбоната лития, определённая из соотношения  $Li/Ti=4/5$ . Раствор упаривался до образования густой сиропобразной массы, которая после затвердевания сушилась при температуре не выше 100 °С. Полученный продукт имел стеклообразное строение без признаков кристаллизации. Схема операций синтеза титанилосалата лития приведена на рисунке 1 (аналогичная схема применялась для получения титанилсукцината лития).

Отметим, что образование некристаллизующихся вязких растворов карбоксилатов характерно для многих двух- и более валентных металлов (Mg, Al, Ti) и связано с образованием полимерных цепей. Это явление создаёт предпосылки для получения материала, в котором титан и литий распределены статистически равномерно.

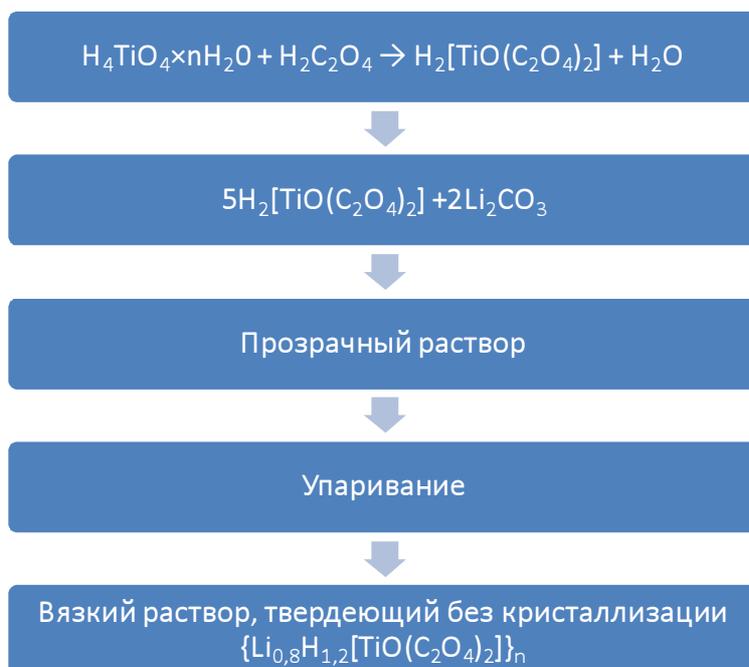


Рисунок 1. Схема операций синтеза титанилоксалата лития

При анализе литературы, посвящённой синтезам активных материалов литий-ионных аккумуляторов, не удалось найти работ, в которых изучался бы пиролиз титанилоксалата лития и других его титанилкарбоксилатов. Есть много публикаций, посвящённых пиролизу титанилоксалатов металлов второй группы (преимущественно бария и стронция, магния и кальция) [1]. Титанаты этих металлов, получаемые пиролизом соответствующих титанилоксалатов, находят широкое применение в качестве пьезоэлектрических материалов. Например, для титаната бария установлена схема его превращений при нагревании на воздухе:



При этом, по мнению авторов [5], первый процесс завершается при 225 °С, второй – при 465 °С, и окончательное образование титаната бария из промежуточных продуктов – при 700–720 °С.

Для определения необходимых пределов температур термообработки титанилоксалата лития, на этапе разработки методики пиролитического синтеза, были исследованы превращения, происходящие с ним при нагревании. Определена зависимость потери массы образца титанилоксалата лития при ступенчатом нагреве с шагом 25 °С.

На рисунке 2 представлены зависимости потери массы от температуры термообработки образцов. Дифференциальная кривая на этом рисунке особенно хорошо показывает стадийность процессов, протекающих при термообработке титанилоксалата с выраженными этапами, заканчивающимися при 200 °С, 325 °С и 500 °С.

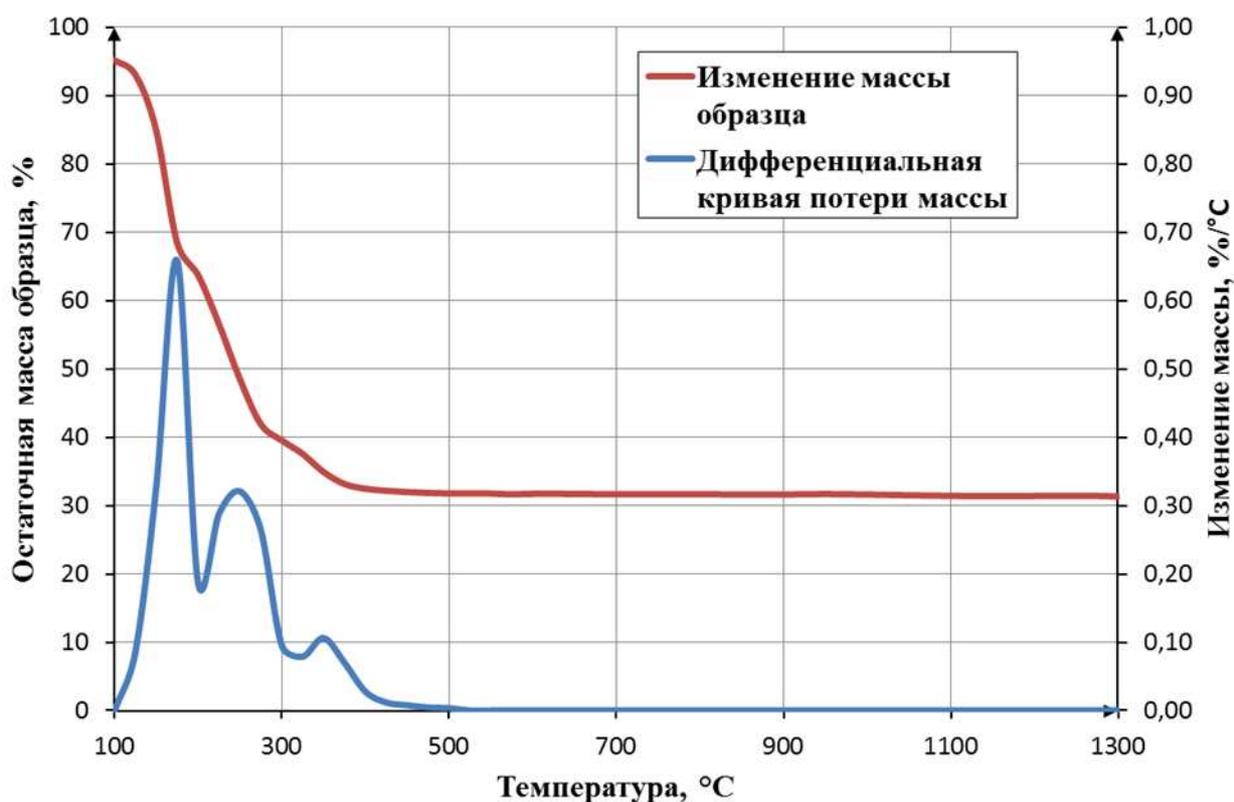


Рисунок 2. Потеря массы образца титанилоксалата лития при термообработке на воздухе и дифференциальная кривая потери массы

### Исследование фазового состава

На рисунке 3 приведены рентгеновские дифрактограммы исходного титанилоксалата лития и продуктов, полученных при нагревании на воздухе титанилоксалата лития до всё более высоких температур.

Исходный титанилоксалат (рисунок 3а) даёт при рентгенодифракционном исследовании спектр с большим числом пиков, которые не идентифицируются с помощью базы данных порошковых дифрактограмм, исключая пики, которые можно отнести к дигидрату щавелевой кислоты, которая добавлялась при синтезе в некотором избытке.

После нагревания материала до 200 °C исчезают пики исходного вещества, и дифрактограмма (рисунок 3б) приобретает вид, характерный для веществ, не обладающих выраженной кристаллической структурой. Потеря около 36 % массы образца при этой температуре предположительно вызвана удалением гидратной воды. Результатом этого процесса является образование веществ, не обладающих выраженной структурой.

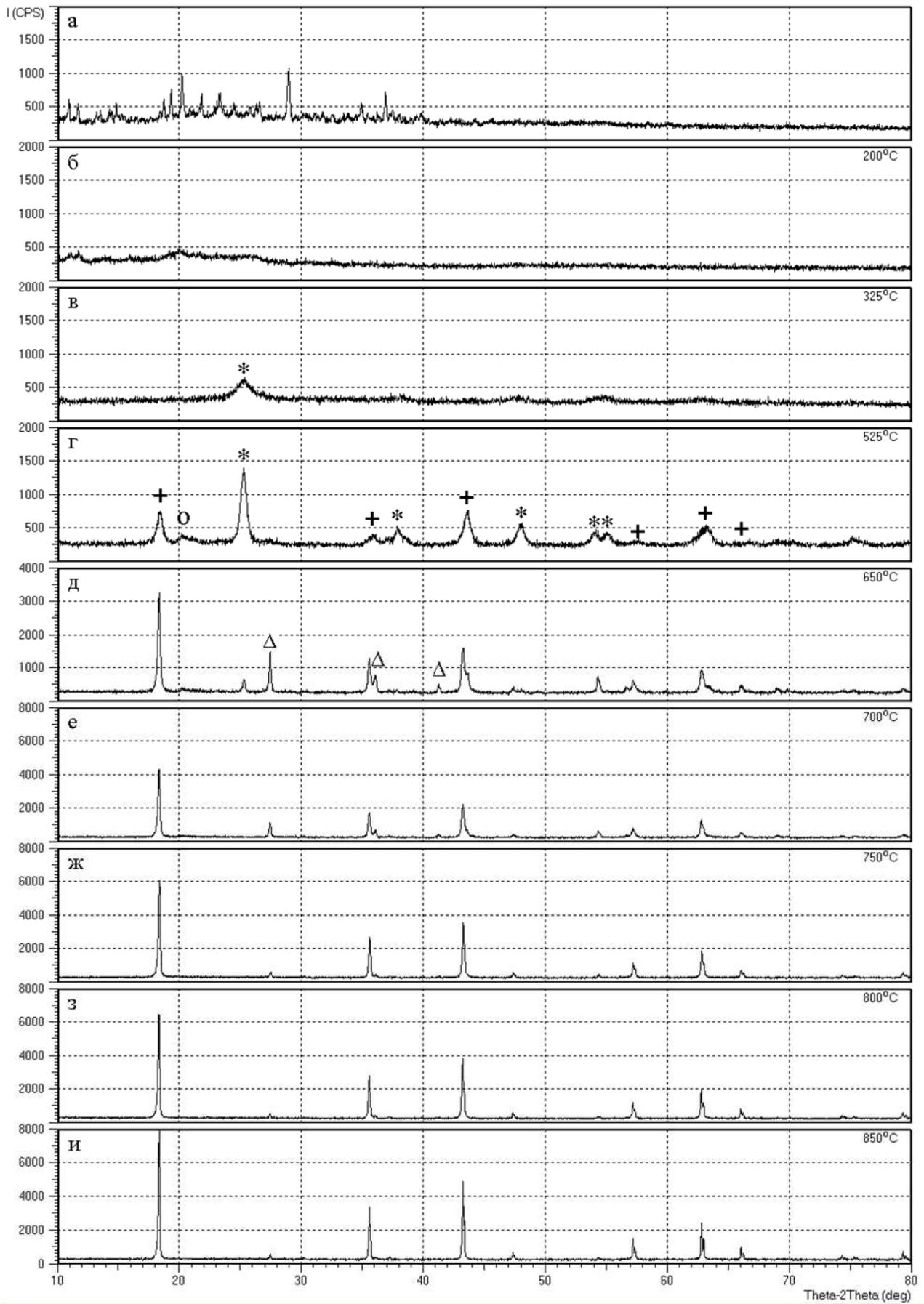


Рисунок 3. Изменение фазового состава при термообработке титанилоксалата лития

Величины потери массы при термообработке позволяют сделать вывод о том, что на этапе от 100 °С до 200 °С происходит потеря воды по схеме:



где  $x \approx 8$ .

Нагрев до 325 °С сопровождается дальнейшей потерей 26 % массы образца, а на дифрактограмме (рисунок 3в) появляются пики, которые могут быть идентифицированы. В частности, звёздочкой помечен характерный пик анатаза из базы данных порошковых дифрактограмм (JCPDS file 84-1286). Видно, что эта новая фаза может быть идентифицирована как анатаз с очень мелким, судя по ширине пика, размером кристаллитов. Вероятно, титан при этой температуре присутствует, в основном, в виде аморфных соединений. Интересно, что на дифрактограмме отсутствуют пики, которые могли бы соответствовать закристаллизовавшимся соединениям лития, следовательно, и литий присутствует в виде аморфных, весьма реакционно-способных соединений.

Взаимодействие этих веществ при дальнейшем повышении температуры приводит к образованию пентатитаната лития с составом  $Li_4Ti_5O_{12}$ , характерные пики которого появляются на рентгеновской дифрактограмме при температуре 525 °С (помечены «+» на рисунке 3 г). Фазовый состав продукта характеризуется, кроме упомянутого появления пентатитаната лития, наличием большого количества анатаза (пики помечены «\*»). При этой температуре также появляется широкий размытый пик (помечен на рисунке 3г «о»), не соответствующий ни титанату лития, ни анатазу. Этот пик хорошо соответствует своеобразной форме оксида титана, представляющей собой литированный рутил (JCPDS file 49-1433) с содержанием 0.78 % лития и описанный в работе [5], авторы которой получили его окислением более богатого литием соединения (2,6 %). Отметим, что это вещество характеризуется дифрактограммой с одним высоким пиком. При высоких температурах рутил является более устойчивой формой оксида титана и вполне вероятно, что в присутствии реакционноспособных соединений лития, его образование происходит через литированную форму.

При нагревании выше 525 °С масса образца уже не меняется, а фазовый состав характеризуется наличием, в основном, пентатитаната лития. При температуре 650 °С пики пентатитаната лития приобретают острую узкую форму, что свидетельствует о совершенстве структуры, резко снижается содержание анатаза и появляется фаза, идентифицируемая как рутил (на рисунке 3д пики помечены «Δ»).

Дальнейшее нагревание ведёт к исчезновению фазы анатаза, который при таких температурах закономерно должен превращаться в термодинамически устойчивый рутил.

Однако и содержание рутила снижается на фоне превращения вещества в пентатитанат лития, который приобретает всё более совершенную структуру (рисунки 3е-и).

Исследование процесса термообработки титанилоксалата лития показало, что схема его термического разложения отличается от тех, что предлагаются другими авторами для титанилоксалатов металлов второй группы.

Проведённые исследования позволили выбрать температурный режим термообработки (пиролиза) титанилоксалата лития, который использовался для получения материала с целью исследований его свойств и электрохимического поведения.

### **Исследование морфологии**

Изменения морфологии материала при пиролитическом разложении обусловлены потерей веществом большей доли своей массы за счёт разложения гидратов и органической составляющей. Для подтверждения этого факта на рисунке 4 представлены изображения, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа.

Видно, что исходное плотное вещество (рисунок 4а), имеющее характерную поверхность излома, свойственную стеклообразным продуктам, после термообработки превращается в губчатую структуру (рисунок 4б). Изучение этой структуры при большом разрешении показывает, что перегородки между порами этой губки образованы веществом, представляющим собой хорошо сформированные кристаллы с размерами порядка 100–200 нм (рисунок 4 в,г).

Необходимо отметить, что применение для синтеза титаната лития веществ с большим содержанием углерода в сочетании с использованием инертной атмосферы при термообработке ведёт к образованию композитного материала, содержащего пиролитический углерод. Этот процесс описывается схемой



в отличие от превращения титанилоксалата по схеме



Таким образом, используя титанилсукцинат лития, удалось получить композиционный материал, содержащий 1,2 % углерода. Данный материал отличается чёрным цветом и появлением на дифрактограмме более выраженного фона.

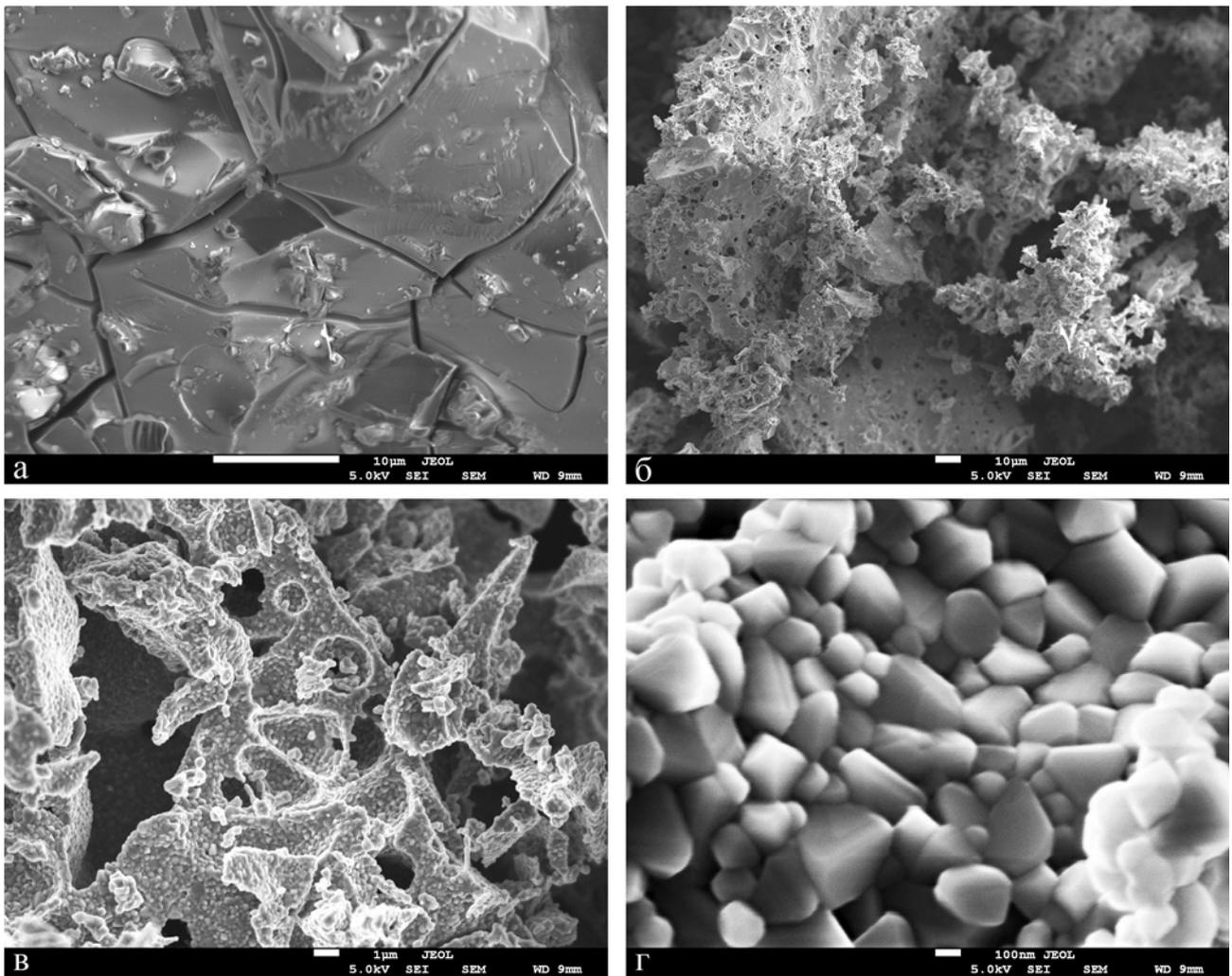


Рисунок 4. Морфологические изменения в процессе пиролиза

(а – исходный титанилосалат; б – продукт пиролиза; в,г – строение «наногубки» титаната лития при разном увеличении)

### Электрохимические исследования

Изучение электрохимических характеристик полученных материалов проводилось с использованием стандартных методик на макетах дисковых литий-ионных аккумуляторов типоразмера CR2032.

На рисунке 5 прямой линией обозначено значение теоретической ёмкости титаната лития (175 мАч/г), а также изменение удельной ёмкости пиролитического титаната лития при циклировании макета в диапазоне 1-3 В. Видно, что после падения на первых трёх циклах удельная ёмкость материала стабилизируется на значении, близком к теоретическому, и далее не меняется. Эффективность заряда-разряда при циклировании близка к 100 %.

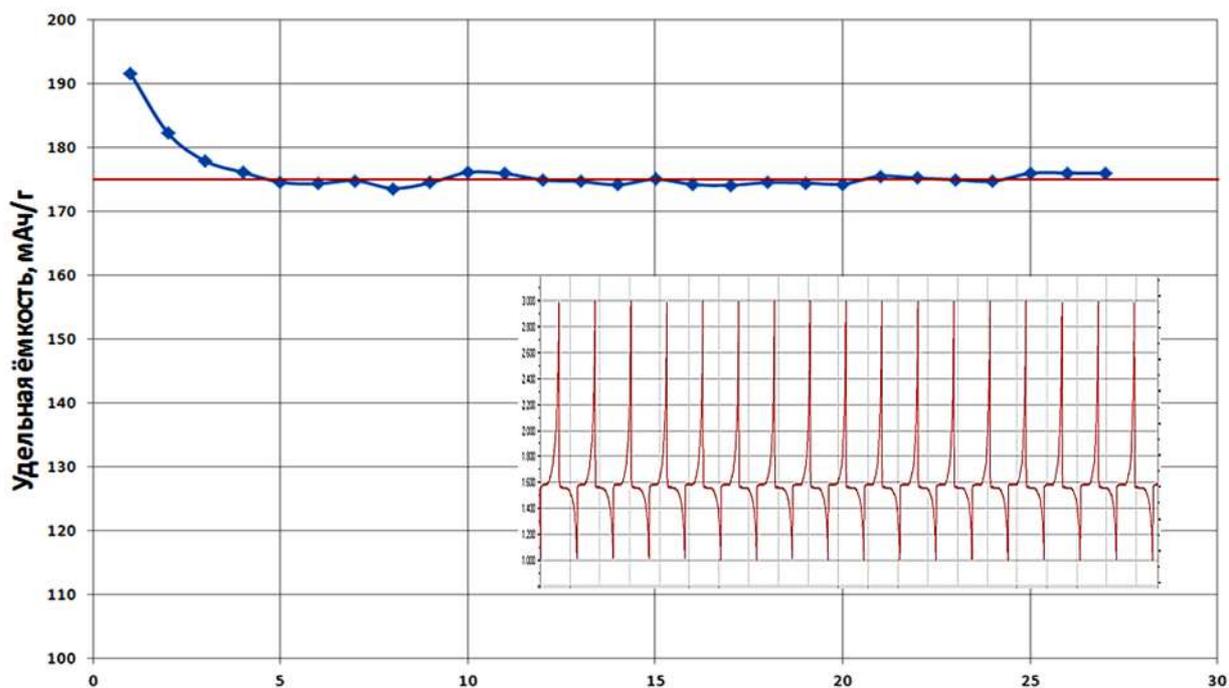


Рисунок 5. Изменение удельной ёмкости пиролитического титаната лития при циклировании макета в диапазоне 1-3 В, а также графическое изображение циклирования макета после 100 циклов

## Выводы

- Пиролитический синтез, основанный на термическом разложении органических соединений, содержащих титан и литий в соотношении 5/4, позволяет получить монофазный пентатитанат лития или его композит с пиролитическим углеродом;
- Механизм образования пентатитаната лития при пиролизе карбоксилатных соединений значительно отличается от механизма получения метатитанатов металлов II группы и приводит к возникновению уникальной «нано-губчатой» структуры, при которой рыхлая микропористая структура материала сочетается с совершенством формирующих её кристаллов титаната лития, имеющих размеры порядка 100 нм.
- Монофазный титанат лития, полученный пиролитическим синтезом, проявляет высокие и стабильные электрохимические свойства. Его удельная ёмкость близка к теоретической (175 мАч/г) и не меняется в процессе циклирования.

## Список литературы

1. Зажигалов, В. А. Синтез  $\text{BaTiO}_3$  путём механохимической обработки титанилосалатабария / В. А. Зажигалов, В. В. Сидорчук, С. В. Халамейда, Л. С. Кузнецова // Неорганические Материалы. – 2008. – Т. 44. – №6. – С. 734-739.

2. Лучинский, Г. П. Химия Титана / Г. П. Лучинский. – М.: Химия, 1971. – 472 с. – 2500 экз.
3. Сибиряков, Р. В. Гидротермальный синтез и исследование анодного материала  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  / Р. В. Сибиряков, Е. Н. Кудрявцев, Б. В. Кирьянов и др. // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (Технического университета). – 2012. – Т. 13. – №. 39. – С. 29-32.
4. Сибиряков, Р. В. Синтеза анодного материала  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  в среде этиленгликоля / Р. В. Сибиряков, Е. Н. Кудрявцев, Д. В. Агафонов и др. // Фундаментальные исследования. – 2012. – Т. 9. – №3. – С. 707-713.
5. Akimoto, J. Topotactic oxidation of ramsdellite-type  $\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_2$ , a new polymorph of titanium dioxide:  $\text{TiO}_2(\text{R})$  / J. Akimoto, Y. Gotoh, Y. Oosawa et al. // Journal of Solid State Chemistry. – 1994. – Vol. 113. – №1. – P. 27-36.
6. 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.
7. Hao, Y. Synthesis and characterization of spinel  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  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.
8. Masatoshi, M. Development of long life lithium ion battery for power storage / M. Majima, S. Ujii, E. Yagasaki et al. // Journal of Power Sources. – 2001. – Vol. 101. – P. 53-59.
9. Ohzuku, T. Zero-strain insertion material of  $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$  for rechargeable lithium cells / T. Ohzuku, A. Ueda, N. Yamamota // Journal of The Electrochemical Society. – 1995. – Vol. 142. – No. 5. – P. A1431-A1435.
10. Prosini, P. P.  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  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.

**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.