

УДК 544.6.018.42-16; 544.643.076.2

DOI: 10.15372/KhUR2020199

Транспортные свойства композитов $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}_2\text{TiO}_3$

А. В. КОЗЛОВА^{1,2}, Н. Ф. УВАРОВ^{1,2}¹Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
Новосибирск (Россия)

E-mail: koza0707@yandex.ru

²Новосибирский государственный технический университет,
Новосибирск (Россия)

Аннотация

Твердофазным методом синтезированы керамические образцы литий-титановой шпинели $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и композитов $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}_2\text{TiO}_3$ с различным содержанием Li_2TiO_3 в качестве дополнительной фазы. Исследованы фазовый состав и транспортные свойства полученных образцов. Методом импедансной спектроскопии в интервале частот от 20 Гц до 1 МГц обнаружено три вклада в общее сопротивление образцов. Сделаны предположения о причинах более высокой проводимости при комнатной температуре на постоянном токе композитов $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}_2\text{TiO}_3$ по сравнению с $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

Ключевые слова: литий-титановая шпинель, композиты $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}_2\text{TiO}_3$, ионная проводимость, сопротивление границ зерен

ВВЕДЕНИЕ

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) широко применяют в качестве химических источников энергии для мобильных телефонов, ноутбуков, электромобилей и т. п. Наиболее распространенный анодный материал ЛИА – графит. Одним из недостатков графитового анода является падение зарядной емкости при циклировании [1]. Причина такого поведения заключается в том, что при протекании процессов заряда/разряда, которые сопровождаются интеркаляцией/деинтеркаляцией ионов лития, слоистая структура графита претерпевает значительные деформации. В результате происходит разрушение кристаллитов, приводящее к ухудшению контактов между зернами и токоотводом, возрастает сопротивление электрода. Параллельно идут процессы разрушения и обновления твердоэлектролитного слоя, который образуется на электроде при зарядке, что приводит к загрязнению электролита продуктами разрушения слоя. Постепенно графитовый слой становится

электрохимически пассивным, и вместо процесса интеркаляции на графите может происходить прямое выделение металлического лития, в том числе в виде дендритов лития [2], что отрицательно сказывается на надежности и безопасности ЛИА.

Титанат лития со структурой шпинели $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) рассматривают в качестве альтернативного анодного материала. В отличие от графитового анода он не претерпевает заметных структурных изменений в процессах заряда/разряда [3] и не образует твердоэлектролитного слоя на поверхности зерен, так как имеет плоское плато с высоким потенциалом примерно при 1.5 В (по сравнению с Li/Li^+) [4]. Малое изменение объема связано с тем, что кристаллические структуры и параметры элементарных ячеек шпинели LTO и литированной фазы со структурой типа каменной соли $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ очень близки [5]. Недостатком LTO является низкая электронная (10^{-13} См/см) и ионная (менее 10^{-9} См/см) проводимость, что обуславливает недостаточную эффективность процессов пере-

зарядки при высоких скоростях заряда и разряда. Несмотря на это, LTO остается одним из наиболее перспективных анодных материалов для аккумуляторов, обладая высокой надежностью и превосходной циклируемостью. Для улучшения характеристик LTO предложены варианты легирования добавками различных ионов [6–9], уменьшения размера частиц [10], модификации поверхности с использованием проводящих покрытий [11]. Недавно было показано, что композиты $\text{LTO}/\text{Li}_2\text{TiO}_3$ обладают хорошей циклируемостью при высокой скорости заряда/разряда 10С, причем добавка электрохимически неактивного Li_2TiO_3 обеспечивает стабильность микроструктуры активного материала LTO [12]. В работе [13] эффект влияния добавки Li_2TiO_3 на электрохимические свойства LTO был исследован на композитах, полученных в виде нановолокон методом электроспиннинга. Обнаружено, что зарядная емкость нанокompозитов $\text{LTO}/\text{Li}_2\text{TiO}_3$ превышает соответствующие значения для LTO. Причины этого эффекта остаются невыясненными.

В настоящей работе проведены исследования ионной проводимости LTO и композитов $\text{LTO}/\text{Li}_2\text{TiO}_3$ методом импедансной спектроскопии с целью выяснения причин влияния добавки Li_2TiO_3 на электрохимические свойства LTO.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

LTO и композиты $\text{LTO}/\text{Li}_2\text{TiO}_3$ синтезировали твердофазным методом из исходных реагентов TiO_2 и Li_2CO_3 (квалификаций “х. ч.”). Для получения “чистого” LTO использовали исходные компоненты с мольным соотношением $\text{Li}/\text{Ti} = 4 : 5$ в соответствии со стехиометрическим составом. Для приготовления композитов расчетного состава $0.8\text{LTO}/0.2\text{Li}_2\text{TiO}_3$ (LTC20) и $0.7\text{LTO}/0.3\text{Li}_2\text{TiO}_3$ (LTC30) мольное соотношение Li/Ti составляло 4.8 : 5 и 5.2 : 5 соответственно. Исходные смеси подвергались механической обработке в шаровой мельнице АГО-2 в течение 5 мин при скорости вращения 400 об/мин, затем полученные образцы спрессовывались в таблетки. Синтез проводился при температуре 900 °С в течение 5 ч.

Кристаллическую структуру полученных образцов анализировали методом рентгенофазового анализа с помощью дифрактометра Bruker Advance D8 (Германия) на CuK_α -излучении. Идентификация фаз проводилась с использованием базы данных ICDD-PDF2.

Измерения проводимости LTO и композитов осуществляли по двухэлектродной схеме с электродами, нанесенными из серебряной пасты, с помощью метода импедансной спектроскопии в области низких температур (25–250 °С) в вакууме и при высоких температурах (200–600 °С) на воздухе с помощью прецизионного измерителя Hewlett Packard LCR HP-4184A (США) в диапазоне частот переменного поля от 20 Гц до 1 МГц. Температура изменялась ступенчато и контролировалась с помощью терморегулятора “Термодат 11Е” (Россия). Значения проводимости рассчитывали с помощью анализа годографов комплексного импеданса $Z'' = f(Z')$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены дифрактограммы полученных образцов LTO и композита LTC30. Дифрактограмма композита (см. рис. 1, б) состоит из перекрывающихся дифракционных пиков LTO и Li_2TiO_3 . С помощью обработки данных методом Ритвельда уточнены параметры кристаллической решетки фаз LTO и Li_2TiO_3 в композите, которые оказались близки к литературным значениям. По дифракционным данным был также определен фазовый состав композитов, который с относительной точностью $\pm 10\%$ соответствовал значениям, рассчитанным из количества исходных реагентов.

Температурные зависимости проводимости (σ) LTO и композитов LTC20, LTC30 представлены в Аррениусовых координатах на рис. 2. Значения проводимости σ рассчитывали из значений сопротивления образца (R) с помощью соотношения

$$\sigma = (1/R) (L/S)$$

где S – площадь электродов, L – толщина таблетки. Сопротивление образца R было определено путем подгонки теоретических параметров стандартных эквивалентных схем под экспериментальные значения действительной (Z') и мнимой (Z'') составляющих комплексного импеданса (Z^*). Значения σ хорошо воспроизводятся в циклах нагрев/охлаждение. Следовательно, электропроводность осуществляется не за счет поверхностной проводимости или метастабильных дефектов, а является равновесной характеристикой вещества.

Анализ спектров комплексного импеданса, частотной и температурной зависимости проводимости показал, что экспериментально измеренный импеданс LTO описывается эквивалентной

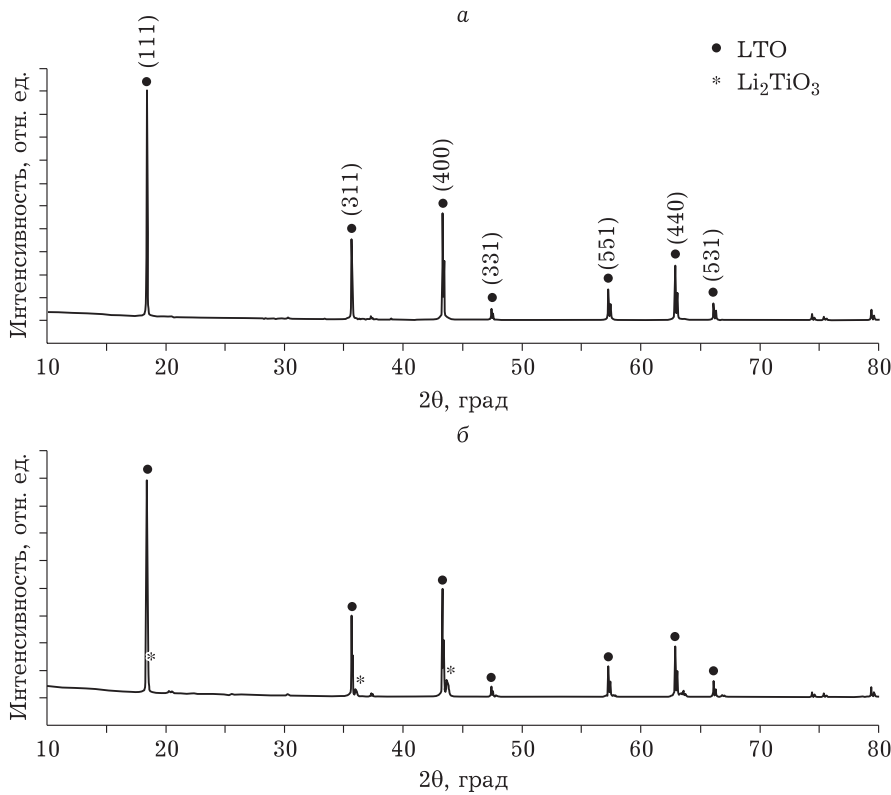


Рис. 1. Дифрактограмма LTO (а) и композита LTC30 (б).

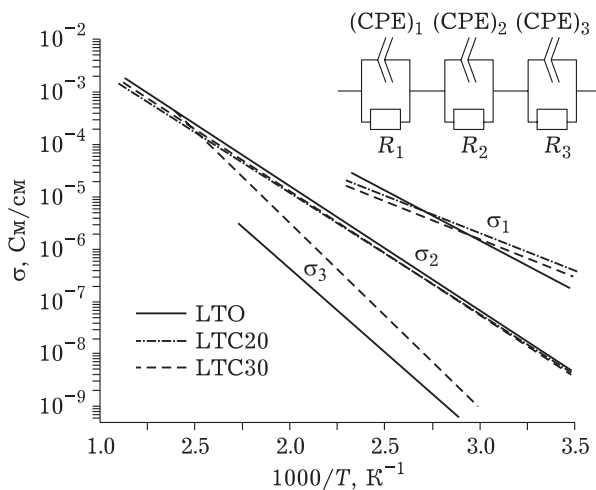


Рис. 2. Сравнение температурных зависимостей проводимостей LTO и композитов LTC20, LTC30. На врезке сверху приведена эквивалентная электрическая схема, использованная для интерпретации данных методом импедансной спектроскопии. Значения σ_1 , σ_2 и σ_3 соответствуют элементам с сопротивлениями R_1 , R_2 и R_3 эквивалентной схемы.

схемой, включающей три последовательно соединенных (R/CPE)-элемента, где CPE – элемент постоянной фазы (constant phase element) (см. рис. 2). Каждый элемент схемы соответствует отдельной стадии ионного переноса в материале.

Первый элемент эквивалентной схемы описывает наиболее быструю стадию, которая характеризуется наиболее высоким значением проводимости σ_1 с наиболее низкой энергией активации $E_1 = 0.31$ эВ. Эта стадия, вероятно, обусловлена локальными перескоками катионов лития в кристаллической решетке LTO. На основании результатов *ab initio* молекулярно-динамического моделирования установлено, что распределение энергетических барьеров для проводимости ионов лития является чрезвычайно сложным. Вследствие случайного распределения атомов лития и титана основные позиции лития в кристаллической решетке неэквивалентны. Расчет показывает, что наиболее низкий энергетический барьер, соответствующий локальным перемещениям катионов лития, составляет около 0.30 эВ [14]. Возможность миграции ионов лития с низкой энергией активации предсказана теоретическими оценками, приведенными в работе [15]. Эти данные подтверждаются наличием в исследованных образцах вклада высокочастотной проводимости с низкой энергией активации. Аналогичный вклад, обусловленный присутствием LTO, наблюдается и в композитах LTC20 и LTC30.

Второй элемент эквивалентной схемы описывает перенос ионов через объем материала и характеризуется величиной объемной проводимости σ_2 с энергией активации $E_2 = 0.60$ эВ. Это значение энергии активации согласуется с расчетными данными, представленными в работе [14]. Величина определенной нами проводимости ЛТО при комнатной температуре ($2.5 \cdot 10^{-9}$ См/см) попадает в интервал приведенных в литературе значений: от $8 \cdot 10^{-10}$ [16] до $7.6 \cdot 10^{-8}$ См/см [17]. Низкие величины проводимости можно объяснить отсутствиями вакансий в позициях 8a и междуузельных ионов лития в позициях 16c структуры шпинели.

Третий элемент эквивалентной схемы описывает процесс переноса ионов через межзеренные границы и характеризуется эффективным значением проводимости σ_3 с энергией активации $E_3 = 0.76$ эВ. Этот процесс лимитируется вкладом сопротивления границ зерен в общий импеданс образца.

Проводимость образца, измеренная на постоянном токе, $\sigma_{dc} = 1/(1/\sigma_1 + 1/\sigma_2 + 1/\sigma_3)$, при низких температурах лимитируется значением σ_3 . Это значение, определяемое сопротивлением границ зерен, зависит от размера частиц образцов, плотности таблетки и наличия примесей, адсорбированных на поверхности зерен. Добавка небольшого количества Li_2TiO_3 в ЛТО приводит к уменьшению сопротивления границ зерен и к росту значений σ_3 . Несмотря на различие в симметрии кристаллических структур, соединения ЛТО и Li_2TiO_3 имеют сходные химические и физические характеристики, их плотности при комнатной температуре различаются на 1.5 %. Следовательно, можно ожидать, что адгезия между ЛТО и Li_2TiO_3 является сильной, и во время спекания их смеси между компонентами образуется хороший межфазный контакт. При этом на границе раздела ЛТО/ Li_2TiO_3 могут возникать дополнительные точечные дефекты вследствие межфазного поверхностного взаимодействия, сопровождающегося переносом катионов из одной фазы в другую. Подобные процессы характерны для композитных твердых электролитов [18]. Схематически изменение морфологии при переходе от ЛТО к композитам представлено на рис. 3. В результате концентрация носителей заряда вблизи границы раздела увеличивается, что приводит к уменьшению сопротивления границы зерна (увеличению значений σ_3) для образца LTC20 до значений, сравнимых с объемной проводимостью ЛТО. Поэтому вклад второго элемента эквивалентной схемы в общий импеданс этого композита отсутствует

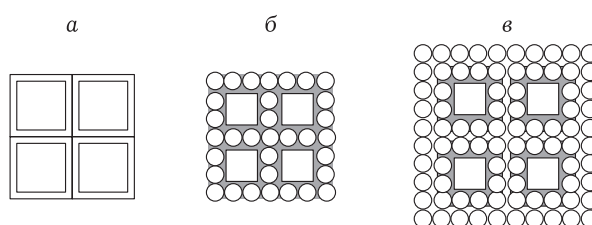


Рис. 3. Схематическое представление изменения морфологии при переходе от ЛТО (а) к композитам LTC20 (б) и LTC30 (в). Крупные квадраты – частицы ЛТО с блокирующими слоями вблизи границ зерен; сферы – частицы Li_2TiO_3 ; затемненные области – проводящие области вблизи границ раздела фаз ЛТО/ Li_2TiO_3 .

(см. рис. 2). При увеличении концентрации Li_2TiO_3 вследствие возрастания числа частиц диэлектрической фазы Li_2TiO_3 контакты между частицами ЛТО размыкаются, что приводит к росту сопротивления границ зерен. В результате значение σ_3 становится существенно ниже объемной проводимости ЛТО.

Из-за относительно высокой по сравнению с ЛТО проводимости композиты электроды ЛТО/ Li_2TiO_3 могут работать при более высоких режимах заряда и разряда. Кроме того, они обладают более высокой зарядной емкостью за счет влияния границ раздела фаз, благодаря которым в структуре Li_2TiO_3 появляются новые позиции, где могут разместиться катионы лития [9].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована проводимость керамических образцов ЛТО и композитов ЛТО/ Li_2TiO_3 , содержащих различное количество Li_2TiO_3 . Методом импедансной спектроскопии обнаружено три вклада в общее сопротивление образцов, которые соответствуют: быстрым локальным движениям катионов лития в структуре (σ_1), вкладу объемной проводимости образца (σ_2) и вкладу, определяемому сопротивлением границ зерен в керамике (σ_3). Значения проводимости, измеренные на постоянном токе при комнатной температуре, в композитах выше, чем в ЛТО, что объясняется более низким значением сопротивления границ зерен за счет влияния границ раздела фаз ЛТО/ Li_2TiO_3 в композитах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ribiere P., Grugeon S., Morcrette M., Boyanov S., Laruelle S., Marlair G. Investigation on the fire-induced hazards of Li-ion battery cells by fire calorimetry // Energy Environ. Sci. 2012. Vol. 5. P. 5271–5280.

- 2 Xiang H. F., Zhang X., Jin Q. Y., Zhang C. P., Chen C. H., Ge X. W. Effect of capacity match up in the $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ cells // *J. Power Sources*. 2008. Vol. 183. P. 355–360.
- 3 Ohzuku T., Ueda A., Yamamoto N. Zero-strain insertion material of $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ for rechargeable lithium cells // *J. Electrochem. Soc.* 1995. Vol. 142. P. 1431–1435.
- 4 Zhu G. N., Wang Y. G., Xia Y. Y. Ti-based compounds as anode materials for Li-ion batteries // *Energy Environ. Sci.* 2012. No. 5. P. 6652–6667.
- 5 Scharner S., Weppner W., Schmid-Beurmann P. Evidence of two-phase formation upon lithium insertion into the $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$ spinel // *J. Electrochem. Soc.* 1999. Vol. 146, No. 3. P. 857–861.
- 6 Ji S., Zhang J., Wang W., Huang Y., Feng Z., Zhang Z., Tang Z. Preparation and effects of Mg-doping on the electrochemical properties of spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as anode material for lithium ion battery // *Mater. Chem. Phys.* 2010. Vol. 123. P. 510–515.
- 7 Lin C., Lai M. O., Lu L., Zhou H., Xin Y. Structure and high rate performance of Ni^{2+} doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ for lithium-ion battery // *J. Power Sources*. 2013. Vol. 244. P. 280–287.
- 8 Li X., Qu M., Yu Z. Structural and electrochemical performances of $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Zr}_x\text{O}_{12}$ as anode material for lithium-ion batteries // *J. Alloys Compd.* 2009. Vol. 487, No. 13. P. L12–L17.
- 9 Yi T. F., Shu J., Zhu Y. R., Zhu X. D., Yue C. B., Zhou A. N., Zhu R. S. High-performance $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{V}_x\text{O}_{12}$ ($0 < x < 0.3$) as an anode material for secondary lithium-ion battery // *Electrochim. Acta.* 2009. Vol. 54. P. 7464–7470.
- 10 Zhu G. N., Liu H. J., Zhuang J. H., Wang C. X., Wang Y. G., Xia Y. Y. Carbon-coated nano-sized $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanoporous micro-sphere as anode material for high-rate lithium-ion batteries // *Energy Environ. Sci.* 2011. No. 4. P. 4016–4022.
- 11 Tang Y., Huang F., Zhao W., Liu Z., Wan D. Synthesis of graphene-supported $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanosheets for high rate battery application // *J. Mater. Chem.* 2012. No. 22. P. 11257–11260.
- 12 Wang Y., Zhou A., Dai X., Feng L., 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 // *J. Power Sources*. 2014. Vol. 266. P. 114–120.
- 13 Li S., Guo J., Ma Q., Yang Y., Dong X., Yang M., Yu W., Wang J., Liu G. Electrospun $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}_2\text{TiO}_3$ composite nanofibers for enhanced high-rate lithium ion batteries // *J. Solid State Electrochem.* 2017. Vol. 21. P. 2779–2790.
- 14 Weber V., Laino T., Curioni A., Eckl T., Engel C., Kasemchainan J., Salingue N. Computational study of lithium titanate as a possible cathode material for solid-state lithium-sulfur batteries // *J. Phys. Chem. C.* 2015. Vol. 119. P. 9681–9691.
- 15 Ziebarth B., Klinsmann M., Eckl T. Lithium diffusion in the spinel phase $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and in the rocksalt phase $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ of lithium titanate from first principles // *Phys. Rev. B.* 2014. Vol. 89. P. 174301-1–174301-7.
- 16 Wolfenstine J., Allen J. L. Electrical conductivity and charge compensation in Ta doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ // *J. Power Sources*. 2008. Vol. 180. P. 582–585.
- 17 Wang J., Yang Z., Li W., Zhong X., Gu L., Yu Y. Nitridation Br-doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode for high rate lithium ion batteries // *J. Power Sources*. 2014. Vol. 266. P. 323–331.
- 18 Uvarov N. F. Composite solid electrolytes: recent advances and design strategies // *J. Solid State Electrochem.* 2011. Vol. 15. P. 367–389.