

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АНОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ и $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{TiO}_2$

И.А. Стенина^{1*}, А.Н. Соболев², А.А. Кузьмина³, А.А. Чеканников³, Т.Л. Кулова³,
А.М. Скундин³, А.Б. Ярославцев¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Высший
химический колледж РАН, Москва, Россия

³Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

*e-mail: stenina@igic.ras.ru

В настоящее время литий-ионные аккумуляторы широко используются в различного рода портативных электронных устройствах, электрических и гибридных двигателях. В качестве анодного материала в современных литий-ионных аккумуляторах преимущественно используется графит. Однако изменение его объема в ходе процессов заряда/разряда приводит к быстрой деградации графитовых анодов, а возможность образования литиевых дендритов наряду с низкой термостабильностью значительно снижают безопасность использования этого материала. В качестве возможной альтернативы графиту рассматривается титанат лития состава $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Однако величины литиевой и электронной проводимости последнего сравнительно низки, что существенно ограничивает его практическое применение. Нанесение высокопроводящих углеродных покрытий и формирование композитов позволяет повысить скорость процессов переноса в межзеренном пространстве и значительно улучшить электрохимические характеристики электродных материалов. В этой связи представляет интерес исследование влияния различных источников углерода и формирования композитов с присутствием фазы диоксида титана на электрохимические свойства материалов на основе титаната лития.

В данной работе были синтезированы электродные материалы на основе титаната лития и его наноразмерных композитов с оксидом титана с углеродным покрытием, полученным с использованием в качестве прекурсоров углерода сахарозы, поливинилиденфторида (ПВДФ), а также различных сурфактантов типа Pluronic 123 и цетилтриметиламмоний бромиды. Полученные материалы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ и $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{TiO}_2/\text{C}$ охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, термогравиметрии, КР-спектроскопии и проведено их электрохимическое тестирование. Показано, что введение всех приведенных выше источников углерода приводит к формированию наноразмерного титаната лития и образованию высокопроводящего углеродного покрытия. Так, электронная проводимость некоторых из полученных образцов достигает 0,57 См/см. В случае использования ПВДФ происходит также фторирование поверхности титаната лития. Увеличение электронной проводимости в межзеренном пространстве приводит к улучшенным зарядно-разрядным

характеристикам анодных материалов: разрядная емкость $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ с исходным содержанием поливинилиденфторида 5% составляет 175 мАч/г при токе 20 мА/г, в то время как электрохимическая емкость чистого $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, полученного в аналогичных условиях, - 140 мАч/г (рисунок). При увеличении концентрации углеродного прекурсора происходит уменьшение электрохимической емкости полученных образцов, а также стабильности их циклирования. При этом среди образцов $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ при высоких плотностях тока наиболее высокими разрядными емкостями характеризуются материалы, полученные с использованием сахарозы.

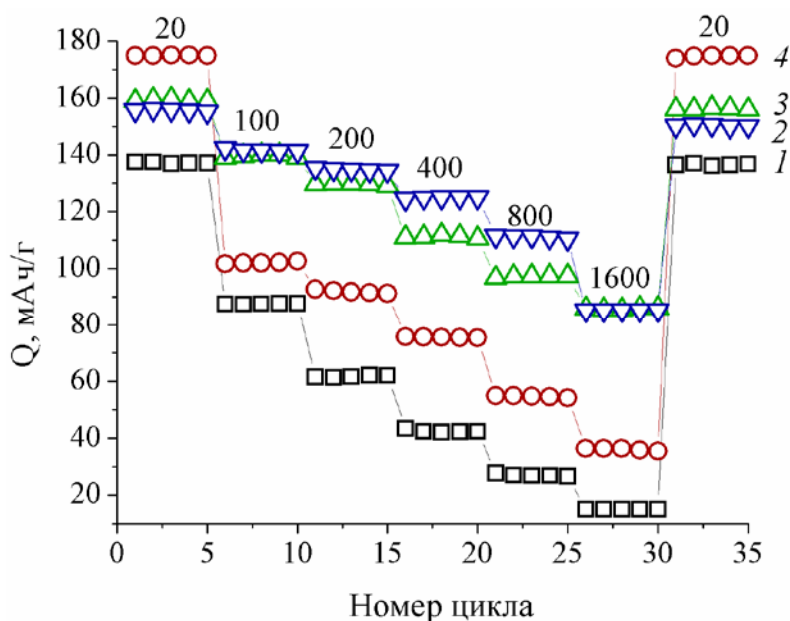


Рисунок. Изменение разрядной емкости материалов титаната $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (1), $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{TiO}_2$ (2) и $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$, полученных с использованием 5% сахарозы (3) и 5% ПВДФ (4). Плотности тока указаны на рисунке. Электролит 1 М LiPF_6 в смеси ЭК-ДЭК-ДМК (1:1:1).

При понижении температур отжига наряду с целевой фазой титаната лития наблюдается формирование заметной доли TiO_2 со структурой анатаза. Формирование таких композитов с углеродным покрытием способствует вовлечению фазы анатаза в процессы заряда и разряда. Такие композиты отличаются более высокой электрохимической емкостью при высоких скоростях заряда/разряда. Так, при скорости циклирования 10С емкость таких материалов сохраняла высокие значения на уровне 80 мАч/г (рисунок). Для таких нанокompозитов также оказывается характерной изменение формы зарядно/разрядной кривой с исчезновением плато, соответствующего протеканию процесса в области сосуществования двух фаз.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-29-05241-офи).