

УДК 544.6.076.324.1

ПАНЬОК О.В., КОСИЛОВ В.В., БАКСУКОВ В.З.
Київський національний університет технологій та дизайну

**ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ
ХАРАКТЕРИСТИКИ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ОТРИМАНОГО
ЦИТРАТНИМ МЕТОДОМ**

Мета. Дослідження зразків $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, отриманих цитратним методом, та впливу проміжного піролізу шихти в потоці аргону на їхні фізико-хімічні та електрохімічні властивості.

Методика. Використано фізико-хімічні та електрохімічні методи аналізу.

Результати. Синтезовано цитратним методом зразки $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Було встановлено, що зміна тривалості і умов піролізу дає можливість додатково регулювати фізико-хімічні властивості синтезованих зразків, для досягнення поліпшень в електрохімічній поведінці зразків $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ як анодного матеріалу літій-іонного акумулятора (ЛІА).

Наукова новизна. Вперше було досліджено вплив умов піролізу на електрохімічні та фізикохімічні властивості титанату літію.

Практична значимість. Використання піролізу та зміна його умов і тривалості призводить до поліпшення електрохімічних характеристик $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ як анодного матеріалу ЛІА.

Ключові слова: літій-іонний акумулятор, анодний матеріал, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, золь-гель синтез, цитратний метод, піроліз, термообробка шихти, зарядно-розрядні характеристики, вольт-амперні характеристики.

Вступ. Такі вимоги до літій-іонних акумуляторів (ЛІА) як тривалий ресурс циклування акумулятора і безпека при експлуатації, на сьогоднішній день все більш строго пред'являються не тільки до батарей електротранспорту, а й для акумуляторів портативної електроніки. У зв'язку із зростанням споживання електроенергії сучасними пристроями заряджати ЛІА доводиться частіше і швидше. Це призводить до зростання вимог щодо енергоємності та потужності ЛІА, а питання ресурсу циклування і надійності стає особливо гостро. Все частіше виробники портативної електроніки (наприклад, Apple, iRiver, Transcend) випускають на ринок портативні пристрої, в яких заміна ЛІА не передбачена конструкцією. Таким чином, ресурс циклування ЛІА безпосередньо обмежує термін експлуатації кошового телефону, MP3-плеєра, планшета і т.д.

Одне з ключових питань безпеки ЛІА - це ріст дендритів літію на поверхні графітового анода при високих зарядних токах. Осадження літію викликано зсувом потенціалу електрода практично до 0.0 В по Li/Li^+ в кінці процесу впровадження літію (заряду ЛІА). До того ж, дисперсний металевий літій (у випадку його виділення на поверхні анода) дуже легко реагує з розчинником з виділенням сумішей горючих газів [1]. Таким чином, рішенням цієї проблеми може бути використання електрохімічної RedOx -пари з більш високими рівноважними потенціалами, що зробить формування дендритів літію термодинамічно не сприятливим.

Впроваджувати літій при більш високих потенціалах здатні нітриди кобальту, марганцю, титану, оксиди перехідних металів, а разом з ними - і титанат літію ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) структури шпінелі.

Кубічна шпінель $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ була вперше описана А. Dechanvers [2] в 1961 році як окремий випадок сполук, що описуються загальною формулою $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ $0 \leq x \leq 1/3$ (просторова група $\text{Fd}3\text{m}$). За тим, Edwards і колеги [3] в 1984 році додатково дослідили цю шпінель методом фотоелектронної спектроскопії. У 1989 році Colbow зі співробітниками запропонував використання $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ як катода для півтора-вольтового літієвого джерела струму [4]. В 1994 році Ferg та ін. запропонували його використання в якості анода для ЛІА [5].

Інтерес до цієї сполуки як анодного матеріалу ЛІА зріс після публікації робіт [6, 7]. У своїй роботі Ohzuku, Ueda і Yamamoto встановили, що зміни в обсязі елементарної комірки при інтеркаляції/деінтеркаляції іона літію становлять менше 1%. У зв'язку з цим $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ стали розглядати як матеріал з нульовою механічною напругою (zero strain), що виникають при впровадженні / екстракції іонів літію. Отже, на його основі можливе створення акумулятора з набагато більш тривалим ресурсом циклування.

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ забезпечує плоске зарядно-розрядне плато при середньому потенціалі 1,55 В щодо Li^+/Li . Робочий діапазон напруг $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (3.0 - 1.0 В відносно літію) лежить вище потенціалів, при яких відбувається масове відновлення компонентів розчину електроліту і формування SEI на поверхні електрода, що дає можливість використовувати нанодисперсний порошок $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ з високою питомою поверхнею (не боячись надмірної втрати ємності на першому циклі). Теоретична ємність $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ по реакції: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} \pm 3\text{e}^- \pm 3\text{Li}^+ \leftrightarrow \text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, становить 175 $\text{mA}\cdot\text{год}/\text{г}$ або 610 $\text{mA}\cdot\text{год}/\text{cm}^3$ [6].

Недоліком $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ є його дуже мала електронна провідність (<10-13 S/cm [8]) і низький коефіцієнт дифузії літію (<10⁻⁶ - 10⁻¹² $\text{cm}^2/\text{с}$ [9, 10]), що знижує зарядно-розрядні ємності ЛІА на його основі, особливо при підвищенні струмових навантажень. Тому роботи дослідників, в основному, спрямовані на підвищення потужності титанату літію.

Отримання $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ у вигляді нанодисперсного порошку також призводить до підвищення потужних характеристик матеріалу, внаслідок зменшення довжини дифузійного пробігу іонів Li^+ при інтеркаляції-деінтеркаляції в структуру матеріалу [11].

На сьогоднішній день для отримання $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ найбільшого поширення набув твердофазний метод синтезу - завдяки своїй простоті і дешевизні. Майже так само часто використовують більш гнучкий золь-гель метод. Цей метод дозволяє отримати $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ з меншим розміром кристалітів, більшою питомою поверхнею і гомогенністю кінцевого продукту. Золь-гель синтез складніше твердофазного і використовує більш дорогі вихідні матеріали, що істотно збільшує вартість $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ і обмежує промислове застосування методу.

Всі ці методи об'єднують необхідність високотемпературної обробки (близько 800°C) прекурсорів протягом тривалого часу. Рентгенівські дослідження [12-16] показують, що $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ структури шпінелі починає повільно формуватися вже вище 500°C. Однак, такий зразок містить дуже велику кількість TiO_2 структури рутилу і анатазу. З підвищенням температури відпалу, інтенсивність рефлексів, що відповідають $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ зростає, а

інтенсивність домішкових піків падає. Для отримання чистої шпінельної фази $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ більшість дослідників використовує відпал при 800°C .

У роботах [12-14] простежується сильна тенденція до зростання кристалітів, агломерації і як наслідок - зменшення питомої поверхні порошку $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ при збільшенні температури і часу відпалу. Все це згубно впливає на електрохімічні характеристики порошку $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

У літературних джерелах ми не знайшли відомостей про вплив умов піролізу прекурсорів на морфологію та електрохімію кінцевих зразків. Так само, в більшості робіт, що використовують золь-гель метод, не наводиться швидкість нагріву зразка до високотемпературного відпалу. При отриманні катодних матеріалів ЛІА (LiMn_2O_4 , $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, LiFePO_4/C) золь-гель методом практично постійно вдаються до попереднього піролізу прекурсорів. Наприклад, для отримання композиту LiFePO_4/C широко використовується схема попереднього піролізу в потоці аргону при 350°C протягом 10 годин. Такий прийом дозволяє провести практично повний піроліз органічних прекурсорів, а також видалення води і продуктів розкладання із зони реакції. Оскільки, щільність шихти зазвичай дуже мала, вихід продукту за масою після відпалу не великий ($\sim 10 - 20\%$). Через це доводиться проводити багато високотемпературних відпалів для напрацювання кінцевого продукту. Проміжний піроліз дає можливість швидко напрацювати необхідну кількість "напівфабрикату" для одноразового високотемпературного відпалу з отриманням цільової сполуки. При синтезі $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, до таких корисних "хитрощів" майже не вдаються [17] і їх вплив не вивчався.

У даній роботі, було досліджено вплив проміжного піролізу шихти в потоці аргону на фізико-хімічні та електрохімічні властивості $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

Експериментальна частина. Синтез $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ був проведений за золь-гель схемою, використовуючи лимонну кислоту в якості хелатного агента (рис. 1). Розчини гідроксиду літію ($c = 2$ моль/л) змішували з розчином TiCl_4 і H_2O_2 . Одержану суміш нагрівали при 80°C до повного розчинення осаду з утворення темно-коричневого розчину. Після охолодження до розчину додавали цитратну кислоту у мольному співвідношенні суми іонів металів до цитратної кислоти $C_M : C_{ЦК} = 1 : 1$, після чого розчин випаровували при 115°C . Після зменшення об'єму розчину приблизно на дві третини на поверхні утворюється плівка, а потім по всьому об'єму формується пластичний темно-жовтий осад, який залишали на добу, а потім висушували на повітрі при $50-60^\circ\text{C}$ впродовж декількох днів. В результаті отримували блідо-жовті прекурсоры ($\text{Li}_2\text{Fe}_2\text{L}(\text{OH})_4 \cdot x\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ($x = 4; 2$ або 1)). Для отримання шпінелі $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ прекурсор піддавали термічній обробці.

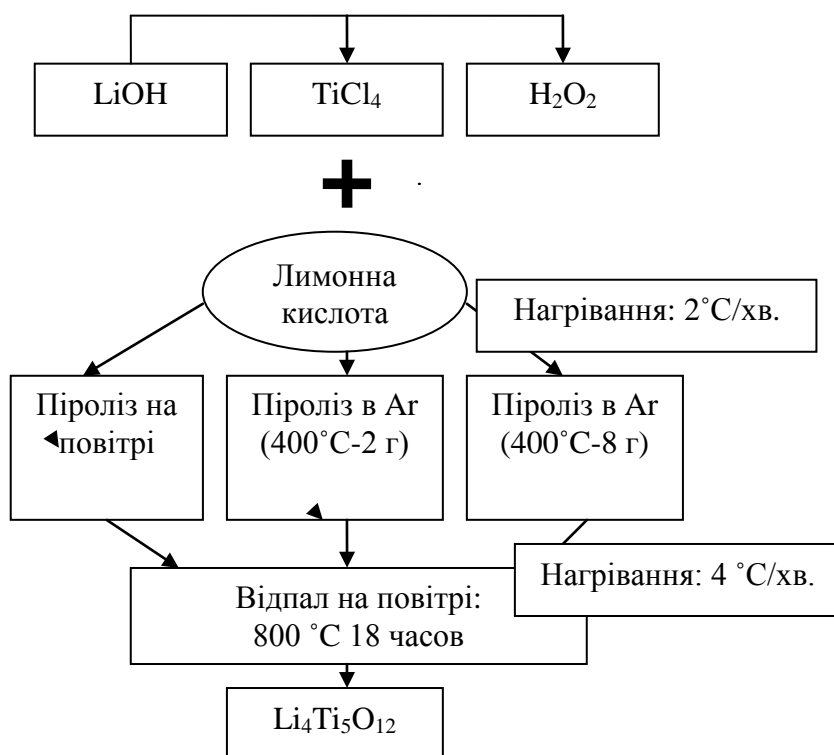


Рис. 1. Схема золь-гель синтезу та термообробки шихти $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

Тигель з оксиду берилію на $\frac{1}{2}$ об'єму заповнювали шихтою. Потім тигель опускали в кварцовий контейнер, що герметично закривається, з двома трубками для подачі і відведення потоку аргону. Контейнер протягом 20-25 хв продували аргоном. Після цього контейнер нагрівали в трубчастій печі зі швидкістю $2\text{ }^\circ\text{C/хв}$ до температури $400\text{ }^\circ\text{C}$ і витримували 2 години (зразок ЛТО2) або 8 годин (зразок ЛТО3). Після закінчення витримки піч остигала на повітрі до кімнатної температури. Весь цей час контейнер продувався аргоном зі швидкістю 100 - 150 мл/хв. Піролізовані зразки перетиралися в агатової ступці вручну. Зразок ЛТО1 був отриманий без піролізу, шихта відразу піддалася відпалу по нижче-зазначеній схемі.

Для фінального високотемпературного відпалу зразки занурювалися в той же тигель і нагрівалися зі швидкістю $4\text{ }^\circ\text{C/хв}$ до температури $800\text{ }^\circ\text{C}$ і витримувалися 18 годин на повітрі. За тим, піч мимовільно остигала. Отримані зразки $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ знову перетирали в ступці.

Електрохімічні дослідження проводили в макетах монетного типу (габариту 2016) з металевим літєм в якості допоміжного електрода та електрода порівняння. Робочий електрод готували з порошку $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, графіту марки SFG6, карбонізованої сажі, зв'язуючого полівініліденфториду (PVdF) і N-метілпіролідона в якості розчинника. Компоненти брали у співвідношенні 80:6:6:8 по масі. Суспензію, виготовлену з використанням високооборотної мішалки і ультразвукового диспергатора, наносили на алюмінієвий колектор струму аплікатором з зазором 100 мкм. Після видалення розчинника під ІЧ-випромінювачем залишок сухої маси становив $\sim 4,5\text{ мг/см}^2$. Електрод пресували зусиллям 2,5 кН, кінцева товщина електродного шару $\sim 25\text{ мкм}$. Перед складанням макетів напівелементи з робочим електродом сушили у вакуумі при

температурі 120°C протягом 17 год. Використовували два сепаратора Celgard товщиною 12 мкм. В якості електроліту служив 1М розчин LiPF_6 в суміші етиленкарбоната і диметилкарбоната в масовому співвідношенні 1:1.

Дериватографічні дослідження (DTA) проводили на приладі Q-1500 D (МОМ, Угорщина). Морфологію матеріалу вивчали за допомогою рентгенофазового аналізу (РФА, ДРОН-4-07, $\text{CuK}\alpha$ - випромінювання) і скануючої електронної мікроскопії (СЕМ, JEOL JSM6700F). Питомі поверхні (метод ВЕТ) і розподіл пор по радіусах (метод ВЈН) знаходили за ізотермами адсорбції-десорбції азоту (Quantachrom NOVA 2200e).

Результати і обговорення. Для оцінки втрати маси при розкладанні органічного прекурсора $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ був проведений термогравіметричний аналіз (рис. 2). Нагрівання проводили на повітрі зі швидкістю 10°C/хв.

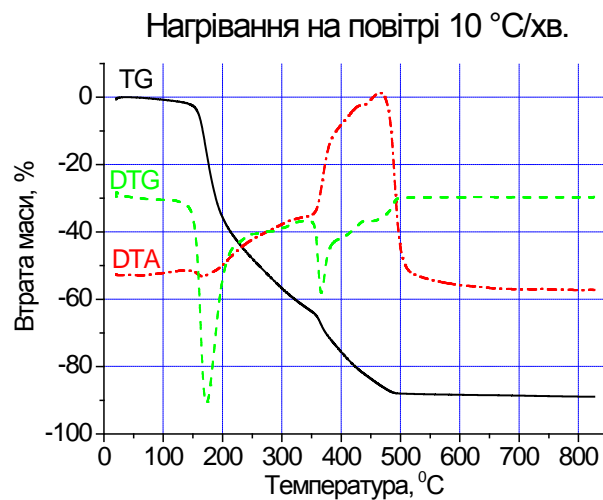


Рис. 2. Термогравіметричний аналіз прекурсора $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

З рис. 2 ясно видно ступінчастий характер кривої втрати маси (TG). Невелика втрата маси до 140°C з дуже маленьким екзотермічним максимумом на кривій DTA відноситься тільки до звільнення адсорбованої води. За кривими DTG і DTA спостерігається сильна втрата маси, що не супроводжується значним тепловим ефектом. Виходячи з даних [18], цей процес відноситься до початку розкладання органічних сполук з утворенням CO , CO_2 і H_2O . Процес закінчується за температури близько 250°C з втратою маси до 50%. З подальшим підвищенням температури повільна втрата маси супроводжувалася появою слабого диму. Втрата маси різко прискорилася після 340°C і супроводжувалася сильним екзо-ефектом. При цьому, візуально спостерігався сильний потік диму, який різко ослаблявся після досягнення 380-400°C. Можливо, цей процес свідчить про розкладання залишків органічних прекурсоров і утворення простих аморфних сполук титану, літію та елементарного вуглецю. Подальша втрата маси і збільшений тепловий ефект в діапазоні від 400°C до 500°C, ймовірно, пов'язані з вигоранням на повітрі накопиченого вуглецю. Після 500°C на дериватограмі подальші зміни не простежуються. Кінцева втрата маси зразка склала ~ 89%.

На рис. 3 показані рентгенограми зразків титанату літію, отримані при різних умовах піролізу. Режим відпалу для цитратних зразків однаковий (800°C - 18 годин на повітрі).

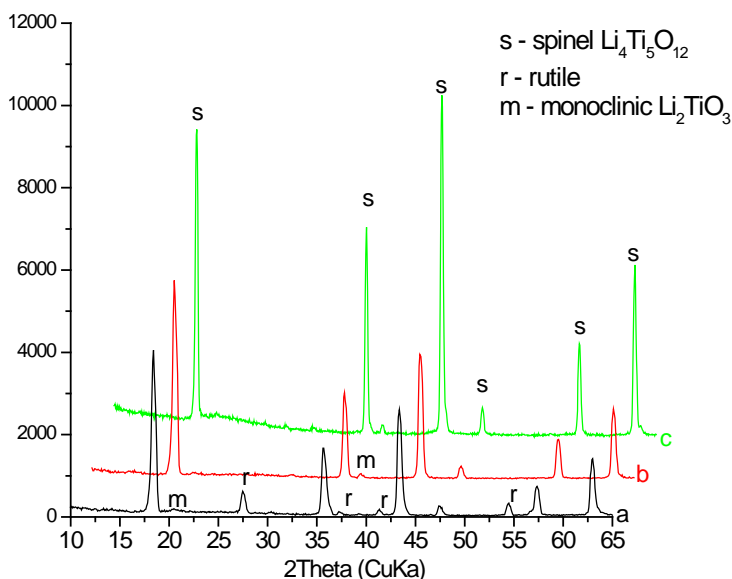


Рис. 3. Рентгенограми зразків $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

а) зразок ЛТО1 відпалений на повітрі без попереднього піролізу; б) ЛТО2 піролізований в потоці Ar при 400°C - 2 години; с) ЛТО3 піролізований в потоці Ar при 400°C - 8 годин;

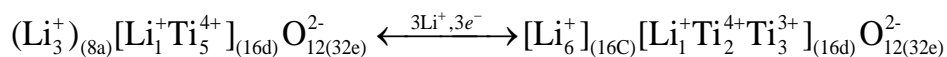
З рис. 3 видно, що зразок ЛТО1 має найнижчу інтенсивність піків і велику кількість різних домішок. Зразок ЛТО2 піддавався двох-часовому піролізу в потоці аргону, інтенсивність його піків зростає а кількість домішок різко знизилася. Восьмигодинний піроліз зразка ЛТО3 привів до збільшення кристалічності зразків. Можна сказати, що в міру зростання тривалості піролізу інтенсивність піків зростає, а кількість і інтенсивність домішкових піків падає. Середній розмір кристалітів для представлених зразків наведено в таблиці 1.

Таблиця 1. Умови термообробки і дані фізико-хімічних аналізів зразків.

| Зразки: | ЛТО1 | ЛТО2 | ЛТО3 |
|---------------------------|--|---|-------------------------------|
| Піроліз: | | Нагрівання $2^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 400°C в Ar | |
| | | витримка 2 години | витримка 8 годин |
| Відпал: | $4^\circ\text{C}/\text{хв.}$ до 800°C , витримка 18 годин (на повітрі) | | |
| Розмір кристаліту по РФА: | 37,8 нм | 39,2 нм | 65,2 нм |
| Площа поверхні по БЕГ: | $3.6 \text{ м}^2/\text{г}$ | $2.4 \text{ м}^2/\text{г}$ | $3.0 \text{ м}^2/\text{г}$ |
| Середній радіус пор: | 169.7 нм | 110.0 нм | 53.04 нм |
| Суммарний об'єм пор: | $0.029 \text{ см}^3/\text{г}$ | $0.013 \text{ см}^3/\text{г}$ | $0.007 \text{ см}^3/\text{г}$ |

На Рис. 4 показані стаціонарні зарядно-розрядні характеристики електродів на основі зразків $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Циклування проводили в діапазоні потенціалів від 1.0 В до 3.0 В відносно Li^+/Li . Струм 175 мА/г прийнято за 1С. На початку проводили 3 зарядно-розрядних цикли малим струмом 0.1С в гальваностатичному режимі. Двох-трьох циклів було достатньо для формування SEI і стабілізації роботи електродів на основі всіх досліджуваних матеріалів. Кулонівська ефективність усіх зразків після опрацювання (формування) дуже близька до 100%. З рис. 4 видно, що найменшою ємністю володіє зразок ЛТО1 (рис. 4 А-В), всього 125 мА·год/г. Ємності всіх інших зразків значно вище: ЛТО2 – 149 мА·год/г; ЛТО3 – 151 мА·год/г. Знижену ємність ЛТО1 легко пояснити наявністю великої кількості електрохімічно неактивних домішкових фаз у зразку, які видно на рентгенограмі рис. 3а.

Далі були проведені зарядно-розрядні випробування зразків $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ струмами 0.5С і 1.0С. Заряд проводили в комбінованому режимі: гальваностатичний заряд обраним струмом до напруги 1.0 В, потім дозаряд з падінням струму до 0.1 С. Розряд у гальваностатичному режимі струмом 0.5 С або 1.0 С. Криві на рис. 4 демонструють, що при підвищенні зарядних струмів (швидкості інтеркаляції) ємність, що отримана на гальваностатичній ділянці кривої падає, а довжина ділянки дозаряду зростає (це особливо добре видно з рис. 4 В, D, F). Сумарно ж зарядна ємність електродів падає мало. Характер кривих екстракції літію (розрядна) при підвищенні розрядних струмів не змінюється а величина розрядної ємності визначається кількістю впровадженого при заряді літію. Таким чином, деінтеркаляції літію в $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ проходить на багато швидше ніж інтеркаляція. Така поведінка характерна для всіх досліджуваних зразків $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Вона, ймовірно, може бути пов'язано зі значно більш високою електропровідністю $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ структури каменної солі. Яка, утворюється [19, 20] в результаті інтеркаляції літію в $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, по реакції:



Варто відзначити, що інтеркаляція літію в зразок ЛТО1 має досить високу швидкість. У ЛТО2 зарядна ємність падає швидше за всіх, при зарядному струмі 1.0 С, більше третини ємності зразок "дотягує" на дозаряді. Зразок ЛТО3 демонструє кінетику інтеркаляції на рівні ЛТО1.

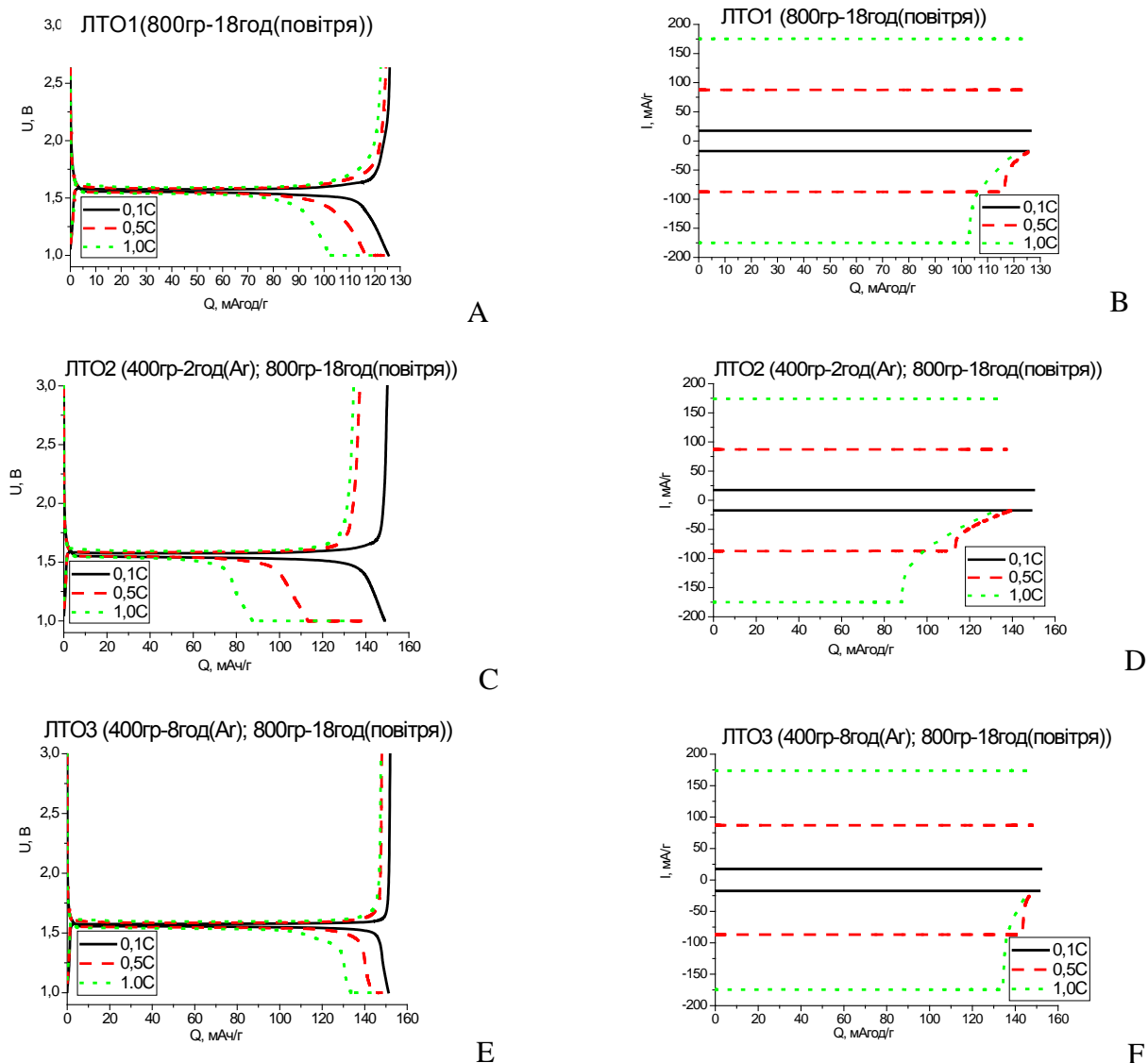


Рис. 4. Стационарні зарядно-розрядні характеристики електродів на основі $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. А-В) зразок ЛТО1; С-Д) зразок ЛТО2; Е-Ф) зразок ЛТО3; В, D, F – дані рисунків А, С, Е – в координатах $I = f(Q)$.

Потенціодинамічні дослідження добре відображають процеси, що відбуваються при інтеркаляції-деінтеркаляції літію в досліджуваних матеріалах. Оцінюючи висоту анодних і катодних струмових піків, можна судити про швидкість руху літію в електродних матеріалах. Електроди на основі $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ циклували зі швидкістю розгортки 0.1; 0.2; 0.5 і 1.0 мВ/с (рис. 5).

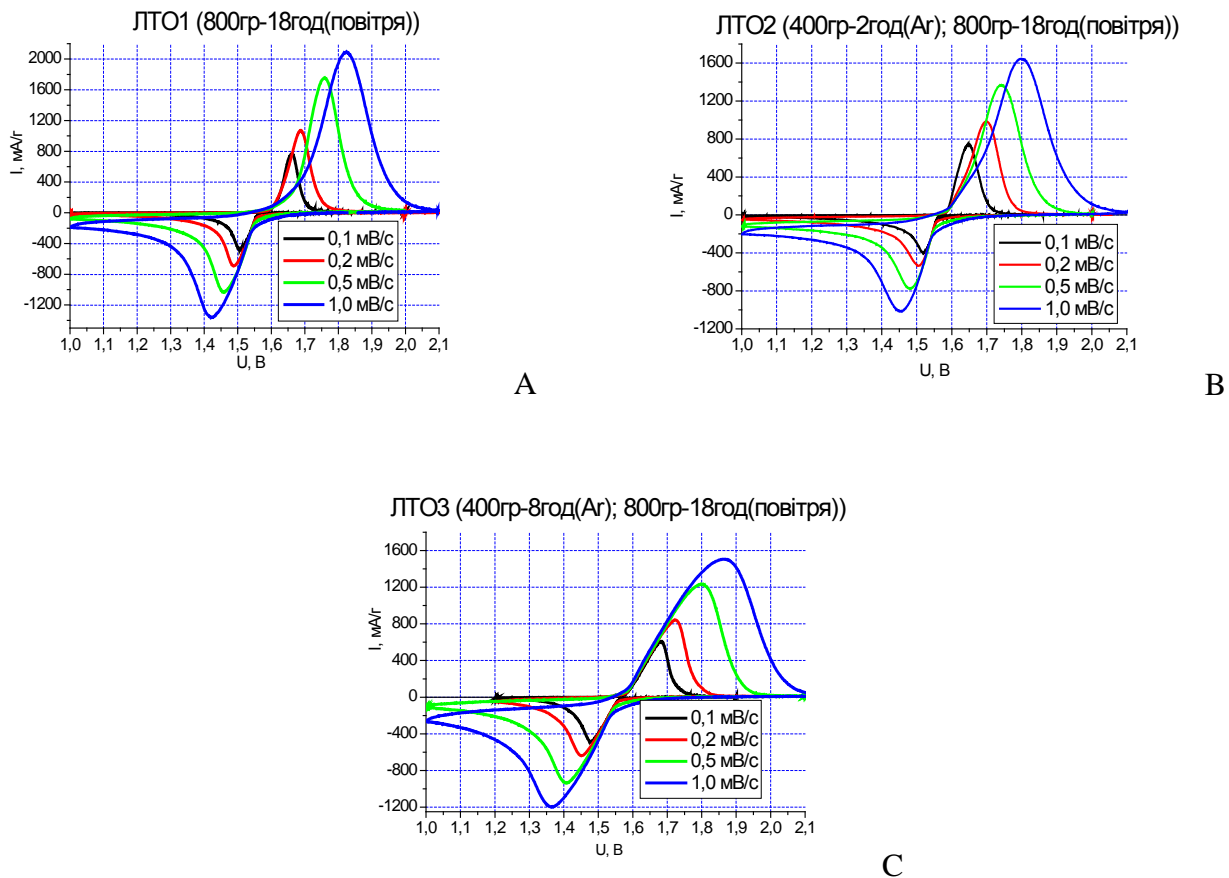


Рис. 5. Стаціонарні вольт-амперні характеристики електродів на основі $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ отримані при різних швидкостях розгортки потенціалів.
А) зразок ЛТО1; В) зразок ЛТО2; С) зразок ЛТО3;

Для всіх досліджуваних електродів характерна наявність в катодній області піків, що відповідають інтеркаляції літію та відновленню $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$, а також зворотні їм піки, які відповідають деінтеркаляції літію та окисленню $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$.

Серед зразків синтезованих цитратним методом, найвищі катодні піки демонструє порошок з максимальною питомою поверхнею ($3.6 \text{ м}^2/\text{г}$), ЛТО1. Це свідчить про найвищу швидкість інтеркаляції літію серед цитратних зразків.

Найменшу висоту анодних піків показує ЛТО2 з мінімальною питомою поверхнею ($2.4 \text{ м}^2/\text{г}$), що говорить про ускладнену, повільну інтеркаляцію літію. У порошку ЛТО3 ($3.0 \text{ м}^2/\text{г}$) катодні піки вище ніж у ЛТО2, а анодні приблизно однакові. Тому, ЛТО3 здатний впроваджувати літій при більш високих токах, ніж ЛТО2, без втрати ємності. Швидкості деінтеркаляції у зразків ЛТО2 і ЛТО3 майже однакові. А значить, і розрядні ємності при підвищенні розрядних струмів повинні бути майже рівні.

Важливою характеристикою ЛІА є величина розрядної ємності при підвищенні розрядних струмів. На рис. 6 дана порівняльна характеристика розрядних ємностей в залежності від величини розрядного струму для чотирьох досліджуваних зразків. Заряд проводили в комбінованому режимі струмом 1.0 С з дозарядом до 0.1 С . Розряд вели в гальваностатичному режимі струмами від 1.0 С до 50 С .

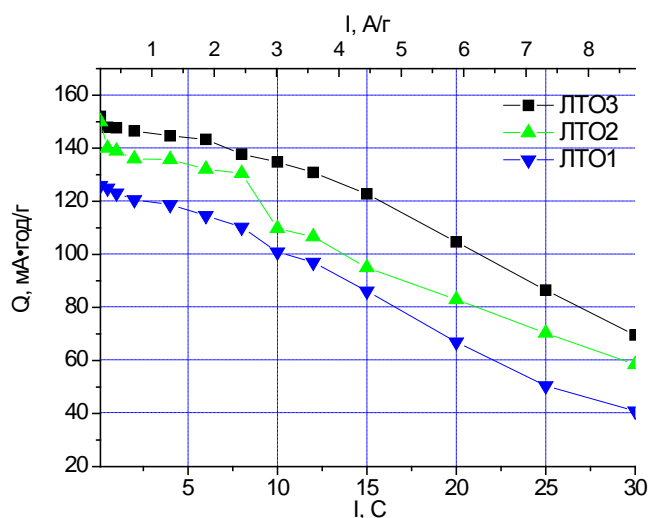


Рис. 6. Порівняльна характеристика ємності зразків $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ від величини розрядних струмів.

Мінімальну ємність демонструє зразок, який піролізований на повітрі - ЛТО1. При підвищенні розрядних струмів від 1.0 С до 30 С розрядна ємність практично лінійно падає від 125 мА·год/г до 40 мА·год/г. Зразок ЛТО2, піролізований в аргоні, більш чистий і демонструє більш високі значення розрядних ємностей. Його вдається розряджати струмами від 1.0 С до 30 С з отриманням ємностей від 138 мА·год/г до 58 мА·год/г. Найвищу ємність серед зразків, синтезованих цитратним методом, показує ЛТО3. Восьмигодинний піроліз в потоці аргону призводить до формування порошку $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, здатного віддавати 148 мА·год/г при 1.0 С і 70 мА·год/г при 30 С.

Висновки:

1. Синтезовано цитратним методом зразки $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Збільшення тривалості проміжного піролізу в потоці аргону з подальшим високотемпературним відпалом призводить до поліпшення фізико-хімічних характеристик шпінелі $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, а саме: формування більш досконалої кристалічної решітки без значного збільшення кристалітів і вторинних агрегатів $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; підвищення дисперсності і питомої поверхні порошоків $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

2. В наслідок зміни умов і тривалості проміжного піролізу, синтезовані зразки $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ володіють різними фізико-хімічними характеристиками. Із зростанням питомої поверхні порошоків полегшується процес інтеркаляції літію в $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ структуру шпінелі. Такий електрод здатний повністю заряджатися більш високими струмами. Швидкість деінтеркаляції (розряду), ймовірно, визначається електропровідністю $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ структури кам'яної солі, яка утворюється в результаті структурних змін при інтеркаляції (заряді) літію в $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

3. Зміна тривалості і умов піролізу дає можливість додатково регулювати фізико-хімічні властивості синтезованих зразків для досягнення поліпшень в електрохімічній поведінці зразків $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ як анодного матеріалу ЛІА.

Список використаних джерел

1. S.S. Zhang The effect of the charging protocol on the cycle life of a Li-ion battery / S.S. Zhang // *J. Power Sources*. — 2006. — № 161. — P. 1385-1391.
2. M.-S. Balogun Facile synthesis of titanium nitride nanowires on carbon fabric for flexible and high-rate lithium ion batteries / M.-S. Balogun, Y. Minghao, L. Cheng // *J. Mater. Chem.* — 2014. — № 2. — P. 10825-10829.
3. Q. Sun Mn_3N_2 as a novel negative electrode material for rechargeable lithium batteries / Q. Sun, Z.-W. Fu // *Appl. Surf. Sci.* — 2012. — № 258. — P. 3197-3201.
4. T. Ohzuku Why transition metal (di) oxides are the most attractive materials for batteries / T. Ohzuku, A. Ueda // *Solid State Ionics*. — 1994. — № 69. — P. 201-211.
5. A. Deschanv Synthesis and crystallographic study of new solid solution of spinel $Li_{1+x}Ti_{2x}O_4$ ($0 \leq x \leq 0.33$) / A. Deschanv, B. Raveau, Z. Sekkal // *Mater. Res. Bull.* — 1971. — № 6. — P. 699-704.
6. M. Wagemaker A kinetic two-phase and equilibrium solid solution in spinel $Li_{4+x}Ti_5O_{12}$ / M. Wagemaker, D.R. Simon, E.M. Kelder [et al.] // *Adv. Mater.* — 2006. — № 18. — P. 3169-3173.
7. W.J.H. Borghols Size effects in the $Li_{4+x}Ti_5O_{12}$ spinel / W.J.H. Borghols, M. Wagemaker, U. Lafont [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* — 2009. — № 131. — P. 17786-17792.
8. K.M. Colbow Structure and electrochemistry of the spinel oxides $LiTi_2O_4$ and $Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$ / K.M. Colbow, J.R. Dahn, R.R. Haering // *J. Power Sources*. — 1989. — № 26. — P. 397-402.
9. E. Ferg Spinel anodes for lithium-ion batteries / E. Ferg, R.J. Gummow, A. De Kock [et al.] // *J. Electrochem. Soc.* — 1994. — № 141. — P. 147-150.
10. T. Ohzuku Zero-strain insertion material of $Li[Li_{1/3}Ti_{5/3}]O_4$ for rechargeable lithium cells / T. Ohzuku, A. Ueda, N. Yamamoto // *J. Electrochem. Soc.* — 1995. — № 142. — P. 1431-1435.
11. C.H. Chen Studies of Mg-substituted $Li_{4-x}Mg_xTi_5O_{12}$ spinel electrodes ($0 \leq x \leq 1$) for lithium batteries / C.H. Chen, J.T. Vaughey, A.N. Jansen // *J. Electrochem. Soc.* — 2001. — № 148. — P. 102-104.
12. S. Takai Diffusion coefficient measurement of lithium ion in sintered $Li_{1.33}Ti_{1.67}O_4$ by means of neutron radiography / S. Takai, M. Kamata, S. Fujine // *Solid State Ionics*. — 1999. — № 123. — P. 165-172.
13. N. Takami Lithium diffusion in $Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$ particles during insertion and extraction / N. Takami, K. Hoshina, H. Inagaki // *J. Electrochem. Soc.* — 2001. — № 172. — P. 725-730.
14. A.S. Aricò Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices / A.S. Aricò, P. Bruce, B. Scrosati [et al.] // *Nat. mater.* — 2005. — № 4. — P. 366-377.
15. T.-F. Yi Recent development and application of $Li_4Ti_5O_{12}$ as anode material of lithium ion battery / T.-F. Yi, L.-J. Jiang, J. Shu [et al.] // *J. Phys. Chem. Solids* — 2010. — № 71. — P. 1236-1242.
16. D. Wang A simple gel route to synthesize nano- $Li_4Ti_5O_{12}$ as a high-performance anode material for Li-ion batteries / D. Wang, N. Ding, X.H. Song [et al.] // *J. Mater. Sci.* — 2009. — № 44. — P. 198-203.
17. Y. Yin Preparation of $Li_4Ti_5O_{12}/C$ composites using gel-cast method and its electrochemical performance / Y. Yin, S. Li, Z. Cao // *Solid State Ionics*. — 2013. — № 241. — P. 1-4.
18. A. S. Prakash Solution-combustion synthesized nanocrystalline $Li_4Ti_5O_{12}$ as high-rate performance Li-ion battery anode / A. S. Prakash, P. Manikandan, K. Ramesha [et al.] // *Chemistry of Materials*. — 2010. — № 22. — P. 2857-2863.

19. Y.-J. Hao Synthesis and characterization of spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material by oxalic acid-assisted sol-gel method / Y.-J. Hao, Q.-Y. Lai, J.-Z. Lu [et al.] // J. Power Sources. — 2006. — № 158. — P. 1358-1364.

20. D. Shao Synthesis and electrochemical performance of nanoporous $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material for lithium-ion batteries / D. Shao, J. He, Y. Luo [et al.] // J. Solid State Electrochem. — 2012. — № 16. — P. 2047-2053.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ПОЛУЧЕННОГО ЦИТРАТНЫМ МЕТОДОМ.

ПАНЁК А.В., КОСИЛОВ В.В., БАРСУКОВ В.З.

Киевский национальный университет технологий и дизайна.

Цель. Исследования образцов $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, полученных цитратным методом, и влияния промежуточного пиролиза шихты в потоке аргона на их физико-химические и электрохимические свойства.

Методика. Использованы физико-химические и электрохимические методы анализа.

Результаты. Синтезированы цитратным методом образцы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Было установлено, что изменение продолжительности и условий пиролиза дает возможность дополнительно регулировать физико-химические свойства синтезированных образцов, для достижения улучшений в электрохимическом поведении образцов $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ в качестве анодного материала ЛИА.

Научная новизна. Впервые было исследовано влияние условий пиролиза на электрохимические и физико-химические свойства титаната лития.

Практическая значимость. Использование пиролиза и изменение его условий и продолжительности приводит к улучшению электрохимических характеристик $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ как анодного материала ЛИА.

Ключевые слова: литий-ионный аккумулятор, анодный материал, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, золь-гель синтез, цитратный метод, пиролиз, термообработка шихты, зарядно-разрядные характеристики, вольт-амперные характеристики.

PHYSICO-CHEMICAL AND ELECTROCHEMICAL CHARACTERISTICS $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ OBTAINED BY CITRIC ACID METHOD.

PANOK O.V., KOSILOV V.V., BARSUKOV V.Z.

Kiev National University of Technology and Design.

Purpose: Investigation of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ samples, obtained by the citrate method; the influence of the intermediate pyrolysis batch in a stream of argon on the physical-chemical and electrochemical properties.

Methods. There were used physical-chemical and electrochemical methods of analysis.

Results. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ samples have been synthesized by citric acid method. It was founded that changing in the duration and the conditions of pyrolysis allows controlling the physical-chemical properties of the synthesized samples, to achieve improvements in the electrochemical behavior of samples $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as an anode material of lithium-ion batteries.

Scientific novelty. For the first time we investigated the effect of pyrolysis conditions on the electrochemical and physical-chemical properties of lithium titanate.

The practical significance. Usage of pyrolysis and changing it's conditions and duration leads to improving $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ electrochemical characteristics as anode material of lithium-ion batteries.

Keywords: lithium-ion battery, anode material, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, sol-gel synthesis, citric acid method, pyrolysis, heat treatment, galvanostatic characteristics, potentiodynamic characteristics.