

ДОПИРОВАННЫЕ ТИТАНАТЫ ЛИТИЯ И ИХ КОМПОЗИТЫ С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ КАК АНОДЫ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

© 2024 г. И. А. Стенина^a *, Т. Л. Кулова^b, А. Б. Ярославцев^a

^a Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

^b Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский пр-т, 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

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

Поступила в редакцию 20.05.2024 г.

После доработки 01.07.2024 г.

Принята к публикации 01.07.2024 г.

Титанаты лития $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Ga}, \text{Al}, \text{Cr}; x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$) и их композиты с углеродными нанотрубками синтезированы золь-гель методом и охарактеризованы с помощью рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, импедансной и ^7Li MAS-ЯМР-спектроскопии; проведено их электрохимическое тестирование. Показано, что допирование трехвалентными катионами приводит к уменьшению подвижности ионов лития в $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$, что указывает на доминирование переноса лития по вакансиям в этих материалах. Наилучшие электрохимические характеристики демонстрируют композиты $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$ с углеродными нанотрубками.

Ключевые слова: титанат лития, допирование, УНТ, литий-ионные аккумуляторы

DOI: 10.31857/S0044457X24110148, **EDN:** JKDHAQ

ВВЕДЕНИЕ

В связи с истощением традиционных (ископаемых) видов топлива и экологическими проблемами, связанными с их использованием, все более актуальными становятся вторичные источники энергии. Благодаря своей портативности, высокой плотности энергии, безопасности, длительному сроку службы и экологичности широкое распространение получили литий-ионные аккумуляторы [1–5]. Для применения в электромобилях, мобильных устройствах, системах хранения энергии требуются безопасные и недорогие литий-ионные аккумуляторы с хорошей циклической стабильностью и высокой плотностью энергии. Титанат лития $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ рассматривается как перспективный анодный материал для литий-ионных аккумуляторов благодаря высокой стабильности циклирования [6–9], что во многом определяется очень малым (<1%) изменением параметра его кубической решетки в ходе заряда/разряда. Кроме того, процессы интеркаляции и деинтеркаляции лития происхо-

дят при постоянном потенциале ~1.5 В (относительно литиевого электрода), что значительно выше потенциала восстановления большинства органических электролитов и в значительной степени препятствует прорастанию литиевых дендритов [10–14]. В то же время низкие величины электронной и литиевой проводимости титаната лития значительно ограничивают его использование в устройствах, требующих высокой пиковой мощности [15]. Для устранения этих недостатков и расширения возможностей применения $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ используется ряд подходов, таких как синтез наноразмерного титаната лития [16–19] и получение материалов определенной морфологии [20–25]. Получение субмикронных или наноразмерных частиц позволяет значительно сократить диффузионный путь ионов лития, а увеличение площади поверхности – создать эффективные “каналы” для их транспорта. Однако в большинстве случаев реагенты, необходимые для оптимизации морфологии и представляющие собой сложные органические вещества, дороги и не отвечают современным тенденциям

“зеленой химии”. Кроме того, собственно технологический процесс изготовления материалов с контролируемой морфологией достаточно сложен, что значительно ограничивает крупномасштабное производство.

Для увеличения электронной составляющей проводимости электродных материалов широко используется подход, связанный с нанесением на них проводящих покрытий [26–29]. Однако более перспективным методом представляется формирование композитов с углеродными наноматериалами [30–34]. Данный подход позволяет повысить не только электрохимическую емкость, но и циклируемость электродных материалов. Так, даже после 1000 циклов заряда/разряда при 10С (1С соответствует плотности тока 175 мА/г) разрядная емкость анодных материалов на основе $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и графена составляет 119 мАч/г при снижении емкости всего на 0.006% за цикл [34]. Нанокompозиты титаната лития с углеродными нанотрубками демонстрируют высокую удельную емкость как при низких, так и при высоких скоростях циклирования (170 и ~140 мАч/г при 0.2С и 20С соответственно) [32].

Наиболее распространенным способом повышения ионной проводимости является гетеровалентное допирование [35–40]. Замещение части ионов титана/лития при введении ионов другой валентности в $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ может приводить к образованию дополнительных (по сравнению с собственной разупорядоченностью) дефектов — литиевых вакансий или междоузлий и в итоге к повышению проводимости. Причем вследствие минимального радиуса ионов лития по сравнению с катионами щелочных металлов в их соединениях часто доминирует проводимость по междоузлиям. Поэтому можно полагать, что целесообразным является замещение катионов поливалентных элементов, участвующих в формировании каркаса, на катионы с более низким зарядом, что должно приводить к одновременному внедрению дополнительных ионов лития в междоузлия. В то же время следует отметить, что сведения о влиянии различных допантов на проводимость титаната лития весьма противоречивы [35]. Некоторые авторы предполагают, что при допировании может происходить частичное восстановление Ti^{4+} до Ti^{3+} (например, [38]). В [39] показано, что допирование $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ небольшим ко-

личеством ионов Ga^{3+} приводит к значительному повышению емкости полученного материала при высокой плотности тока и стабильности его циклирования в диапазоне потенциалов от 0.01 до 3 В по сравнению с исходным титанатом. При проведении электрохимического исследования в диапазоне потенциалов 1–3 В в большинстве случаев не наблюдается повышение электрохимической емкости относительно недопированного $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и отмечается тенденция к ухудшению электрохимических характеристик с увеличением степени допирования. При этом проведение корректного сравнения проводимости и электрохимических характеристик допированных титанатов на основании литературных данных представляется затруднительным, поскольку они получены разными методами, имеют различную морфологию и в ряде случаев представляют композиты, например с оксидом титана. В этой связи представляется актуальным исследование влияния гетеровалентного допирования $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ трехвалентными катионами скандия, галлия, алюминия или хрома на его проводящие и электрохимические параметры и возможности проявления синергизма при дополнительном введении углеродных нанотрубок.

Цель настоящей работы — синтез и исследование электрохимических характеристик допированных титанатов лития $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Ga}, \text{Al}, \text{Cr}$), а также их композитов с углеродными нанотрубками.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Титанаты лития, допированные ионами скандия, галлия, алюминия или хрома, состава $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Ga}, \text{Al}, \text{Cr}$) получали по золь-гель методике, предложенной в [41]. При больших степенях допирования (x) происходит ассоциация дефектов, и эффект допирования нивелируется. Кроме того, стабильное циклирование возможно лишь в пределах структуры NaCl , что ограничивает общее число катионов в структуре восстановленного продукта (не более 12) [39]. Таким образом, повышая степень замещения, мы ограничиваем возможность интеркаляции лития до трех и, соответственно, понижаем емкость аккумулятора. Поэтому для замещения были выбраны значения $x = 0.05, 0.1, 0.15$. Все реагенты были взяты в стехиометрических соотношениях. Бutoксид титана

(AlfaAesar, 99%) и карбонат лития (Fluka, $\geq 99.0\%$) растворяли в смеси этанола и азотной кислоты (5 : 1 по объему). К полученной смеси добавляли при перемешивании рассчитанное количество раствора оксида скандия (Sigma-Aldrich, 99.99%) или галлия (Sigma-Aldrich, 99.999%) в минимальном количестве концентрированной азотной кислоты, нитрата алюминия (Sigma-Aldrich, 99.999%) или хрома (Sigma-Aldrich, 99%) в виде соответствующих водных растворов, а также раствор лимонной кислоты (Sigma-Aldrich, 99%), взятой из расчета, что ее количество вещества в два раза больше количества вещества всех металлов в смеси, в минимальном количестве воды. Полученную смесь последовательно отжигали на воздухе при 400 и 800 °C в течение 5 ч при каждой температуре.

Композиты $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$ с углеродными нанотрубками (УНТ), синтезированные по методике, приведенной в [42], получали путем механической обработки смеси соответствующего допированного титаната лития, отожженного при 800 °C, и 10 мас. % УНТ в планетарной мельнице Fritch Pulverisette 7 classic line (агатовые размольные стаканы и мелющие тела) в изопропанолу при 200 об/мин в течение 8 ч.

Съемку рентгенограмм проводили на дифрактометре Rigaku D/MAX 2200 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, интервал углов 10°–60°). Для рентгенофазового анализа использовали пакет программ Rigaku Data Processing. Размер частиц (область когерентного рассеяния) определяли на основании уширения линий рентгенограмм, используя формулу Шеррера. Анализ морфологии проводили с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием сканирующего электронного микроскопа Tescan Amber GMH. Спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на ядрах ^7Li с вращением под магическим углом (MAS) регистрировали с помощью спектрометра Bruker MSL-300 с преобразованием Фурье на частоте 116.6 МГц при 298 К. В качестве стандарта для определения величины химического сдвига использовали 0.1 М раствор LiCl .

Проводимость измеряли двухконтактным методом с помощью потенциостата-гальваностата PS-20 (SmartStat), оснащенного высокочастотным модулем измерения импеданса, в диапазоне частот 10–2000000 Гц в интервале температур 100–260 °C с шагом 20 °C на образцах, пред-

варительно спрессованных в таблетки диаметром 6 мм и толщиной ~1.5 мм. На поверхность обеих сторон таблеток наносили серебряную пасту для формирования электрического контакта. Проводимость при каждой температуре рассчитывали из значения сопротивления, найденного путем экстраполяции годографов импеданса на ось активных сопротивлений. На основании построенных зависимостей ионной проводимости от обратной температуры были рассчитаны энергии активации переноса ионов Li^+ . Измерение электронной составляющей проводимости образцов, содержащих углеродные нанотрубки, проводили на постоянном токе.

Электрохимические характеристики изучали в трехэлектродных герметичных электрохимических ячейках с литиевыми рабочим электродом и электродом сравнения. Для приготовления активной массы смешивали порошок исследуемого материала (88%), сажу Timcal (10%) и раствор поливинилиденфторида (2%) в N-метилпирролидоне. Рабочие электроды из полученной массы изготавливали по намазной технологии, используя в качестве токоотвода сетку из нержавеющей стали, так что количество исследуемого материала составляло 8–10 мг/см². Приготовленный таким образом электрод прессовали (1000 кг/см²) и сушили при 120 °C в условиях вакуума. Электрохимические ячейки собирали в перчаточном боксе в атмосфере сухого аргона, используя полипропиленовый сепаратор (НПО “Уфим”) и 1 М LiPF_6 в смеси этиленкарбоната, диэтилкарбоната и диметилкарбоната (1 : 1 : 1 по объему, Sigma-Aldrich, extra dry) в качестве электролита. Циклирование ячеек проводили в гальваностатическом режиме с помощью зарядно-разрядного устройства ЗРУ 50 мА 10 В (ООО “НТЦ Бустер”), диапазон потенциалов и значений плотности тока 1–3 В и 20–3200 мА/г соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ. Ионные радиусы Ga^{3+} и Cr^{3+} (0.62 Å при КЧ = 6) близки к радиусу титана (0.61 Å), а радиус алюминия несколько меньше (0.54 Å) [43]. Поэтому данные катионы в небольших количествах сравнительно легко растворяются в $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, и на рентгенограммах полученных титанатов $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$, где $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Cr}$; $x = 0\text{--}0.15$ (рис. 1), присутствуют только рефлексы титаната лития $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

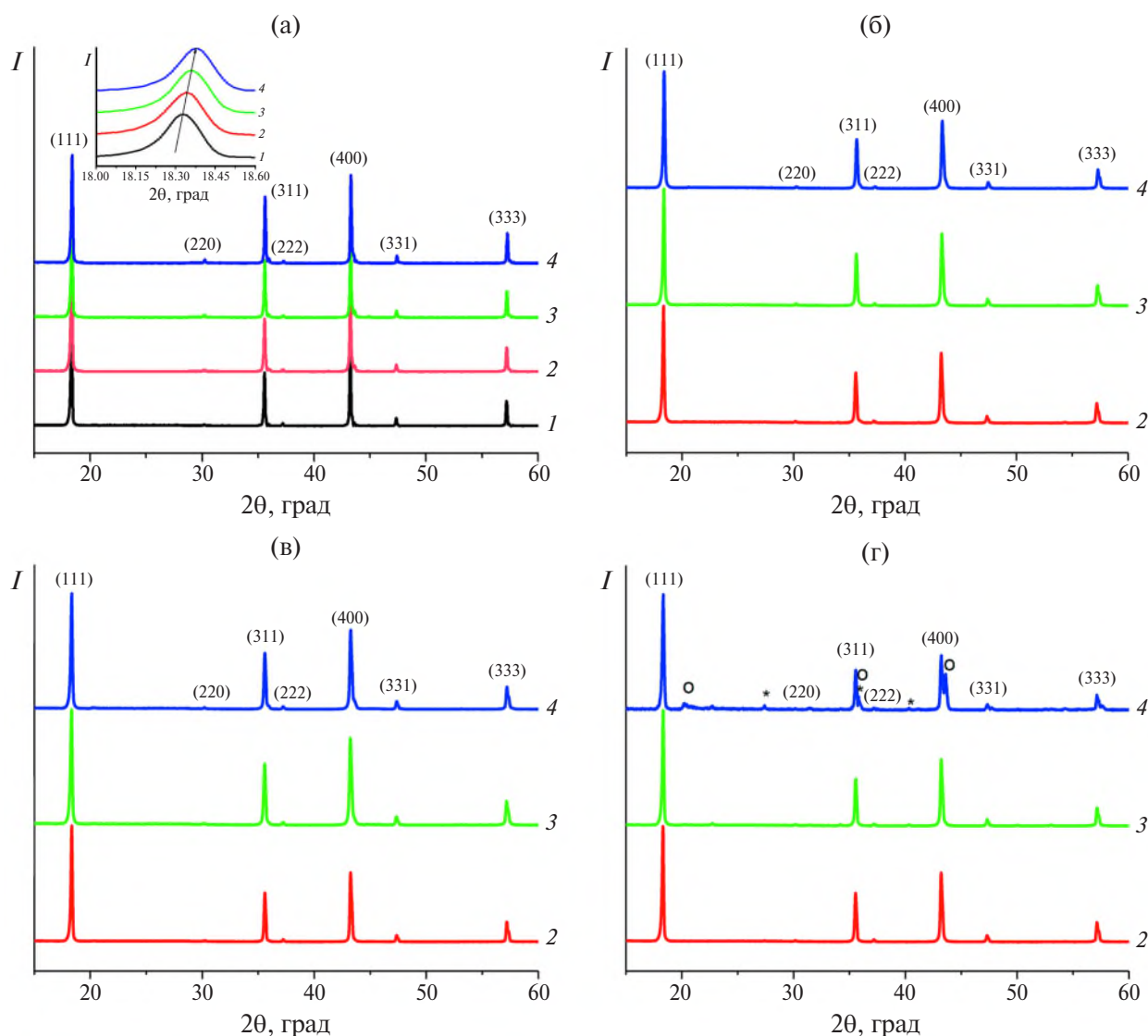


Рис. 1. Рентгенограммы образцов $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$, где $\text{M} = \text{Ga}$ (а), Al (б), Cr (в), Sc (г), при $x = 0$ (1), 0.05 (2), 0.10 (3), 0.15 (4). Звездочками и кружками обозначены рефлексы рутила и титаната лития Li_2TiO_3 соответственно.

(№ 490207 (база PDF2), пр. гр. $Fd\bar{3}m$), что свидетельствует о встраивании допирующих катионов в его решетку. В то же время больший ионный радиус Sc^{3+} (0.75 Å) ограничивает растворимость допанта, поэтому для него однофазными являются продукты с $x = 0.05$ и 0.10, а материал валового состава $\text{Li}_{4.15}\text{Ti}_{4.85}\text{Sc}_{0.15}\text{O}_{12}$ (рис. 1г) содержит примеси оксида титана со структурой рутила и титаната лития Li_2TiO_3 .

Уточненные значения параметров a кубической решетки титанатов $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0-0.15$) приведены в табл. 1. Можно отметить тенденцию к некоторому увеличению параметра a у $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Sc}_x\text{O}_{12}$ с ростом степени замещения, обусловленную большим радиусом скандия. Для

материалов $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Ga}$; $x = 0-0.15$) наблюдается сдвиг рефлексов в область больших углов, что свидетельствует об уменьшении параметров решетки с ростом степени допирования (табл. 1). Особенно ярко это проявляется в случае допирования ионами алюминия, имеющего наименьший радиус. В случае ионов Cr^{3+} и Ga^{3+} этот результат не вполне очевиден и требует пояснения. Из-за склонности этих катионов к октаэдрическому окружению в решетке титаната лития они, скорее всего, будут преимущественно занимать октаэдрические позиции 16d, 25% которых заняты ионами лития и 75% — катионами титана. Поскольку их радиусы сопоставимы с радиусом Ti^{4+} и несколько меньше ради-

Таблица 1. Параметры элементарных ячеек титанатов $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Ga}, \text{Sc}$)

Степень допирования (x)	Параметр a , Å			
	$\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Al}_x\text{O}_{12}$	$\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12}$	$\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$	$\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Sc}_x\text{O}_{12}$
0	8.3600(7)			
0.05	8.3548(3)	8.3589(5)	8.3584(6)	8.3609(5)
0.10	8.3516(2)	8.3567(3)	8.3572(7)	8.3625(4)
0.15	8.3481(5)	8.3560(4)	8.3545(2)	—

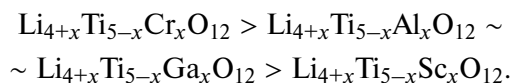
уса Li^+ (0.69 Å), они могут входить как в позиции титана, так и в позиции лития. При этом несколько меньшая их величина по сравнению с литием приводит к сжатию кристаллической решетки.

Полуширина линий рентгенограмм титанатов $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$ сопоставима с таковой для стандартного образца (LaB_6). А механическая обработка в шаровой мельнице приводит к незначительному уширению рентгенограмм, что свидетельствует о некотором уменьшении размера частиц, однако погрешность расчетов по формуле Шеррера оказывается слишком большой, что не позволяет проводить количественную оценку.

Сканирующая электронная микроскопия. По данным СЭМ, образцы титанатов лития $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$ представляют собой достаточно однородную хорошо спеченную кристаллическую массу с размером частиц до 1 мкм (рис. 2). При этом морфология допированных титанатов во многом аналогична таковой для недопированного титаната лития. Можно отметить несколько большую дисперсность образцов, допированных галлием (рис. 2ж). На СЭМ-изображениях всех образцов, за исключением $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12}$, отчетливо выражены ступени роста. При допировании хромом края частиц полученных образцов округляются, как бы подплавляясь (рис. 2в). По результатам электронного микроскопического анализа, во всех исследованных областях образцов присутствуют ионы титана, допантов и кислорода. Для допированных титанатов среднее отношение M/Ti соответствует исходной загрузке. При механической обработке композитов $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$ с 10 мас. % УНТ в шаровой мельнице отдельные сростки сохраняются, но при этом появляются и значительно более мелкие частицы размером до 100 нм; на СЭМ-изображениях, полученных в режиме обратнорассеянных электронов (рис. 2е–2и),

они представлены более светлыми областями, в то время как темные области соответствуют агломератам УНТ.

Импедансная спектроскопия. Наибольшими величинами проводимости среди полученных материалов $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Cr}, \text{Sc}$; $x = 0–0.15$) характеризуется недопированный $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (рис. 3). Это свидетельствует о том, что в них, в отличие от многих других литийсодержащих материалов, напротив, доминирует перенос лития по вакансиям. Причиной этого, вероятно, является то, что титанат лития имеет структуру шпинели, которую можно представить в виде $\text{Li}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3})\text{O}_4$ [10]. Таким образом, в формировании его каркаса ($[(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3})\text{O}_4]_n^{n-}$) участвуют ионы титана и лития с малым зарядом. Поэтому вакансии в нем также имеют достаточно малый размер, что понижает подвижность междоузельных ионов. Кроме того, возможно, часть допирующих ионов M^{3+} замещает катионы лития, блокируя каналы проводимости. Однако, поскольку эти каналы являются трехмерными, эффект падения проводимости выражен сравнительно слабо. Среди допированных материалов проводимость уменьшается в ряду



Если величины проводимости допированных ионами Ga^{3+} титанатов лития фактически находятся в пределах погрешности измерения, то для материалов, допированных ионами хрома, алюминия или скандия, отмечается тенденция к уменьшению проводимости с ростом степени замещения. Наименьшая проводимость скандийсодержащего материала обусловлена, по-видимому, наличием примесных фаз. Энергия активации для высокотемпературной ветви для всех образцов имеет одинаковые значения в

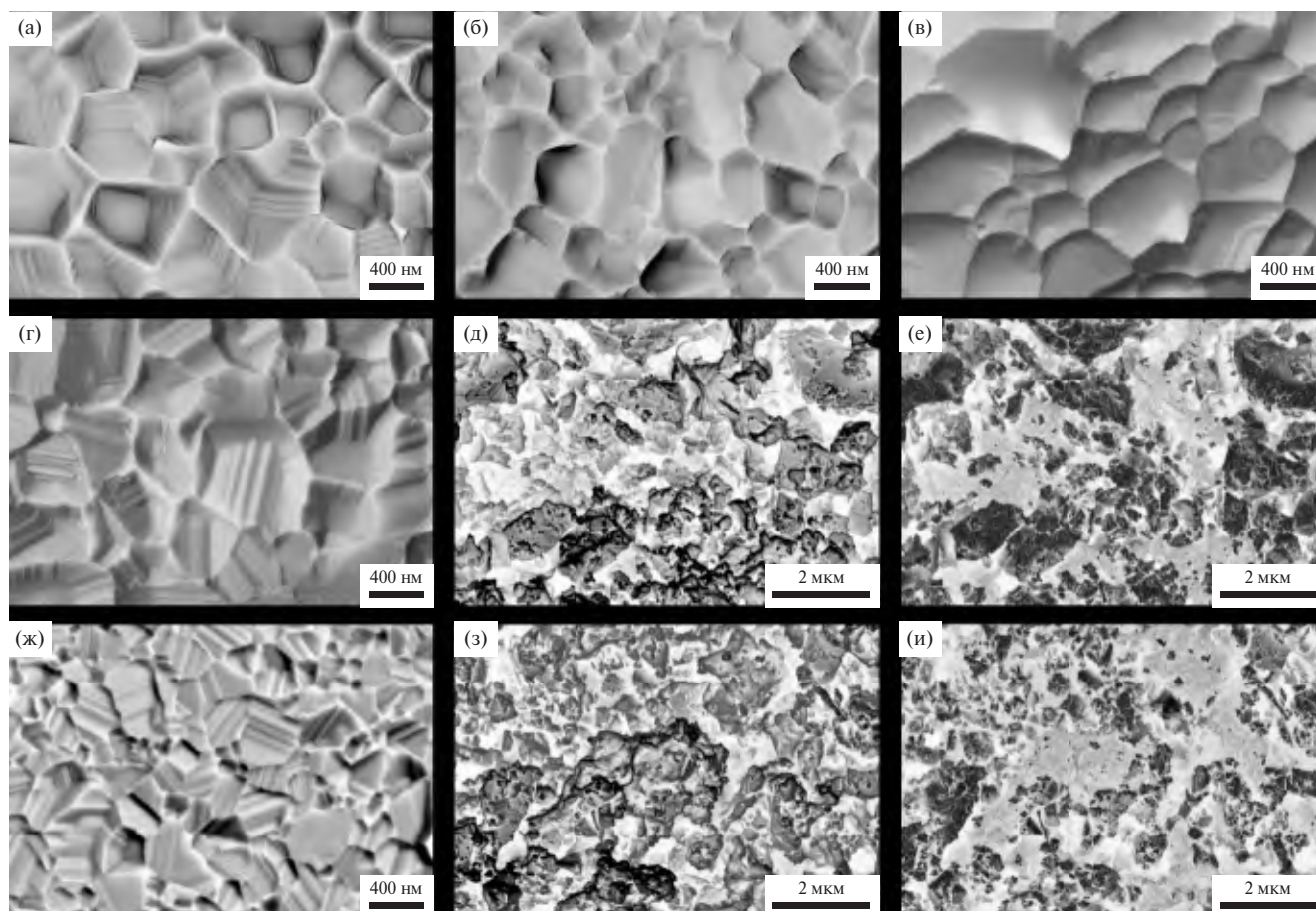


Рис. 2. СЭМ-изображения $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (а), $\text{Li}_{4.1}\text{Ti}_{4.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_{12}$ (б), $\text{Li}_{4.1}\text{Ti}_{4.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{12}$ (в), $\text{Li}_{4.1}\text{Ti}_{4.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{12}$ (г), $\text{Li}_{4.1}\text{Ti}_{4.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{12}/10$ мас. % УНТ (д, е), $\text{Li}_{4.1}\text{Ti}_{4.9}\text{Ga}_{0.1}\text{O}_{12}$ (ж) и $\text{Li}_{4.1}\text{Ti}_{4.9}\text{Ga}_{0.1}\text{O}_{12}/10$ мас. % УНТ (з, и). Изображения (е, и) получены в режиме обратнорассеянных электронов.

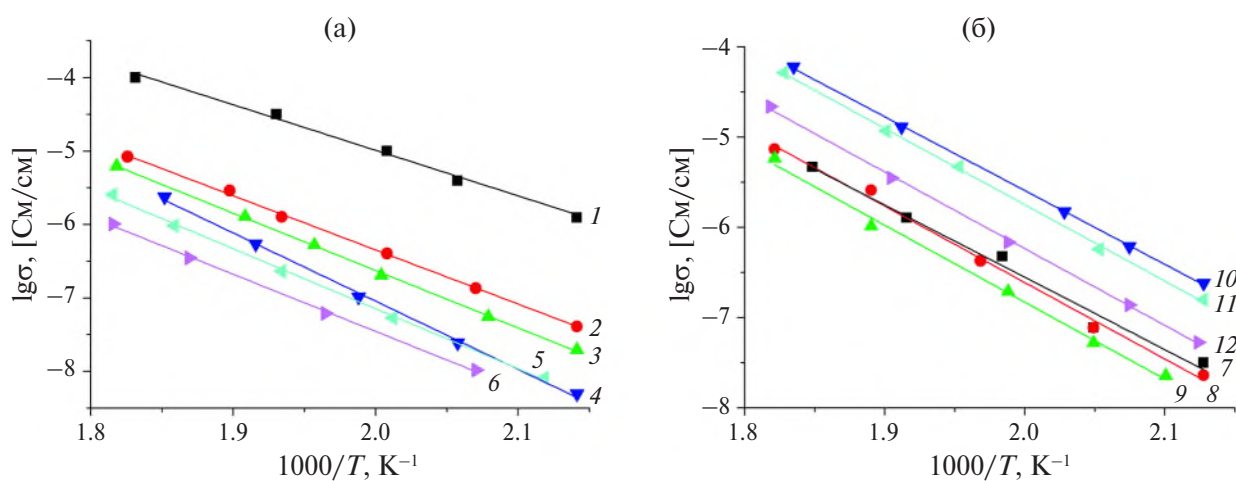


Рис. 3. Температурные зависимости проводимости образцов $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (1), $\text{Li}_{4.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{12}$ (2), $\text{Li}_{4.1}\text{Ti}_{4.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{12}$ (3), $\text{Li}_{4.15}\text{Ti}_{4.85}\text{Al}_{0.15}\text{O}_{12}$ (4), $\text{Li}_{4.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_{12}$ (5), $\text{Li}_{4.1}\text{Ti}_{4.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_{12}$ (6), $\text{Li}_{4.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Ga}_{0.05}\text{O}_{12}$ (7), $\text{Li}_{4.1}\text{Ti}_{4.9}\text{Ga}_{0.1}\text{O}_{12}$ (8), $\text{Li}_{4.15}\text{Ti}_{4.85}\text{Ga}_{0.15}\text{O}_{12}$ (9), $\text{Li}_{4.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_{12}$ (10), $\text{Li}_{4.1}\text{Ti}_{4.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{12}$ (11), $\text{Li}_{4.15}\text{Ti}_{4.85}\text{Cr}_{0.15}\text{O}_{12}$ (12).

пределах погрешности измерения и составляет 54 ± 3 кДж/моль.

Полученные на переменном и постоянном токе величины проводимости композитов $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Cr}, \text{Sc}$; $x = 0-0.15$) и 10 мас. % УНТ совпадают, что свидетельствует о доминирующем вкладе электронной составляющей проводимости. Электронная проводимость этих образцов составляет $0.031-0.036$ См/см вне зависимости от допанта и его содержания, поскольку определяется содержанием и распределением УНТ, которое, согласно данным СЭМ (рис. 2е, 2и), оказывается достаточно равномерным. В то же время электронная проводимость $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$ не превышает 10^{-8} См/см.

^7Li MAS-ЯМР-спектроскопия. ^7Li MAS-ЯМР-спектры $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и материалов, допированных алюминием, состава $\text{Li}_{4.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{12}$ и $\text{Li}_{4.15}\text{Ti}_{4.85}\text{Al}_{0.15}\text{O}_{12}$ типичны для подобных систем и представляют собой совокупность центральной линии с сателлитами вращения (рис. 4). Подвижность лития можно охарактеризовать полушириной центральной линии спектра ЯМР. Если для допированных материалов она со-

ставляет 1.48 и 1.52 м.д. для $\text{Li}_{4.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{12}$ и $\text{Li}_{4.15}\text{Ti}_{4.85}\text{Al}_{0.15}\text{O}_{12}$ соответственно, то для $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ее величина оказывается несколько меньше и составляет 1.30 м.д. Это также свидетельствует о более высокой подвижности ионов лития в данном образце и хорошо согласуется с результатами импедансной спектроскопии.

Электрохимическое тестирование. При исследовании титаната лития в трехэлектродной электрохимической ячейке с противоэлектродом из металлического лития катодный процесс внедрения лития соответствует заряду титаната лития, а анодный процесс экстракции лития – разряду титаната лития в литий-ионных аккумуляторах. Зарядно-разрядные кривые как титаната лития, так и допированных материалов $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$ имеют классический вид с хорошо выраженным плато при ~ 1.55 В. Среди всех допированных образцов наибольшую емкость показывают $\text{Li}_{4.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{12}$ и $\text{Li}_{4.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_{12}$. При этом емкость титанатов лития, допированных ионами скандия, оказалась наименьшей из всех исследуемых катионов (72 мАч/г при плотности тока 20 мА/г), а деградация материала при циклирова-

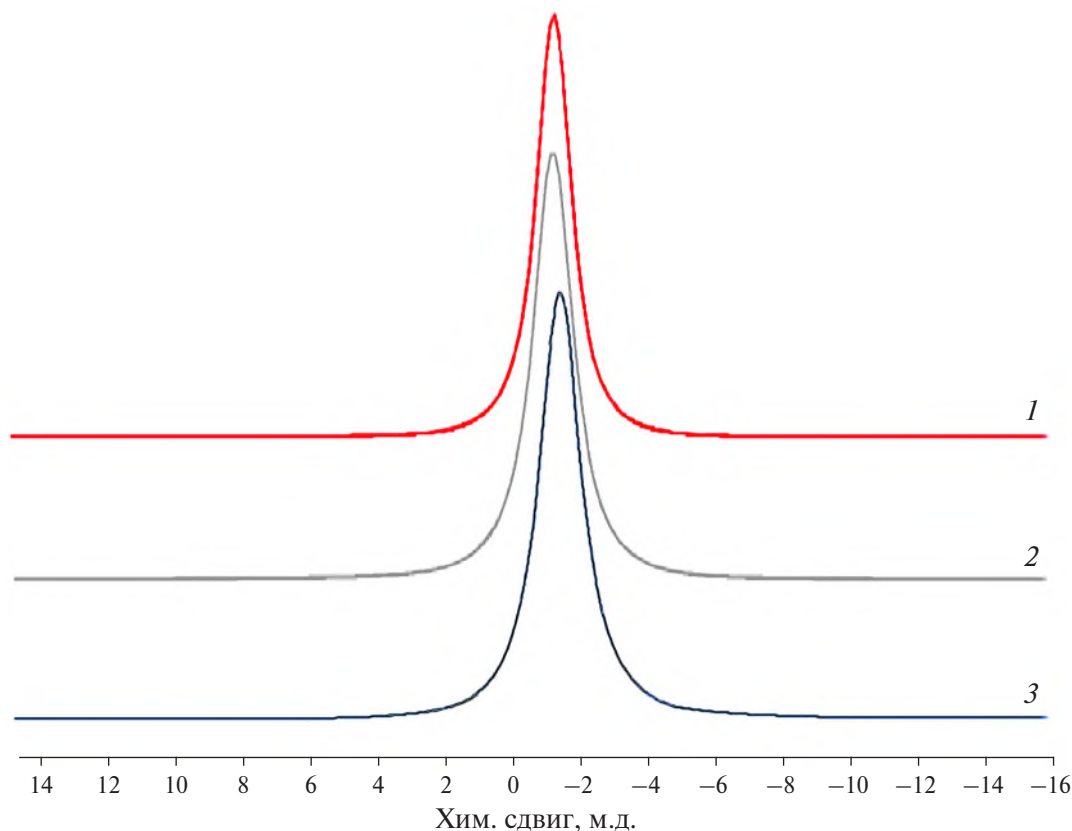


Рис. 4. Фрагменты ^7Li MAS-ЯМР-спектров $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (1), $\text{Li}_{4.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{12}$ (2) и $\text{Li}_{4.15}\text{Ti}_{4.85}\text{Al}_{0.15}\text{O}_{12}$ (3).

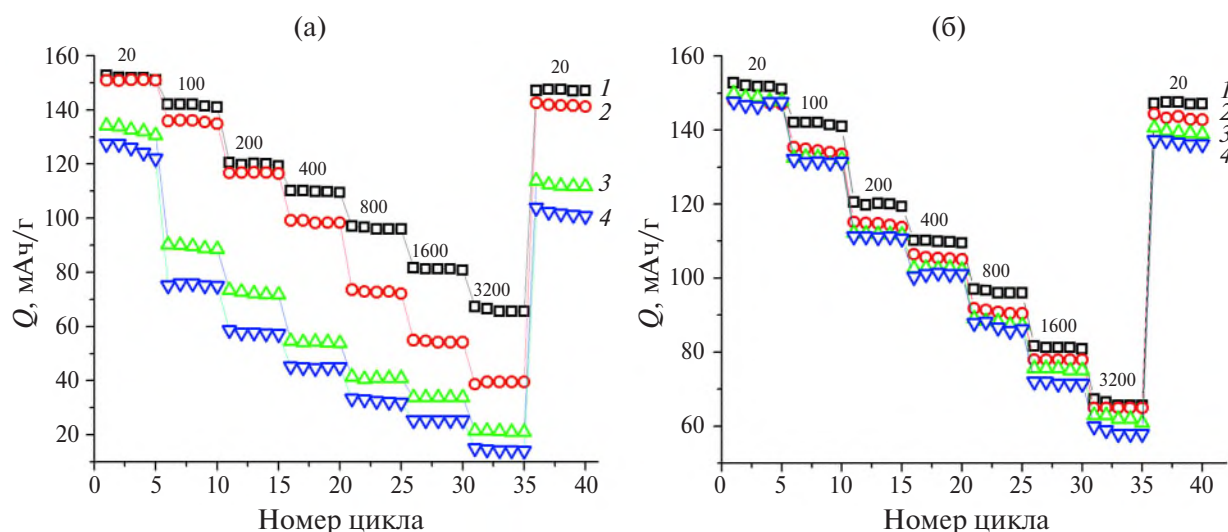


Рис. 5. Изменение разрядной емкости от номера цикла при различной плотности тока: (а) — $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12}$, $x = 0$ (1), 0.05 (2), 0.10 (3), 0.15 (4); (б) — $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Al}_x\text{O}_{12}$, $x = 0$ (1), 0.05 (2), 0.10 (3), 0.15 (4). Плотность тока (мА/г) указана на рисунке.

нии — наибольшей, что согласуется с данными по литиевой проводимости этих титанатов, которая является наименьшей и определяется наличием примесей.

На рис. 5а представлены зависимости разрядной емкости $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12}$ от номера цикла при различной плотности тока. Исходя из полученных данных можно сделать вывод о значительном уменьшении разрядной емкости даже при минимальной плотности тока (20 мА/г, что соответствует скорости разряда C/8) при увеличении степени допирования (x) от 0.05 до 0.10 и 0.15. При увеличении скорости циклирования емкость уменьшается для всех исследуемых $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12}$, однако для составов с $x > 0.05$ этот эффект выражен более ярко. При возвращении с высокой плотности тока на низкую только разрядная емкость $\text{Li}_{4.05}\text{Ti}_{4.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_{12}$ практически совпадает со значением, зарегистрированным на первых циклах, что свидетельствует о низкой деградации этого материала. Разрядные емкости других $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0.1, 0.15$) оказались значительно ниже.

Разрядная емкость образцов, допированных алюминием и галлием, оказалась ниже таковой для недопированного титаната лития (рис. 5б), что согласуется с данными импедансной спектроскопии и MAS ^7Li ЯМР о меньшей подвижности ионов лития в допированных образцах. При этом циклируемость указанных образцов

($\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Al}_x\text{O}_{12}$ и $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$) при используемых степенях допирования практически не зависит от степени замещения титана (рис. 5б). На основании полученных данных можно заключить, что допирование даже малыми количествами таких трехвалентных катионов, как скандий, хром, галлий или алюминий, не приводит к улучшению электрохимических характеристик.

Формирование композитов с углеродными нанотрубками механической обработкой в шаровой мельнице при 200 об/мин, напротив, приводит к увеличению разрядной емкости полученных материалов как при малых плотностях тока, так и в остальном их диапазоне по сравнению с соответствующими исходными допированными титанатами. Особенно ярко это проявляется для композитов на основе $\text{Li}_{4.1}\text{Ti}_{4.9}\text{Ga}_{0.1}\text{O}_{12}$ (рис. 6). При этом емкость при плотности тока 20 мА/г близка к теоретической (175 мАч/г). При возвращении на низкие плотности тока после циклирования при высоких токах разрядная емкость этих образцов лишь немного ниже значений, зарегистрированных на первых циклах, что свидетельствует о достаточно низкой деградации материалов при циклировании.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние допирования титаната лития $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ катионами трехвалентных металлов (скандия, галлия, алюминия и хрома) на

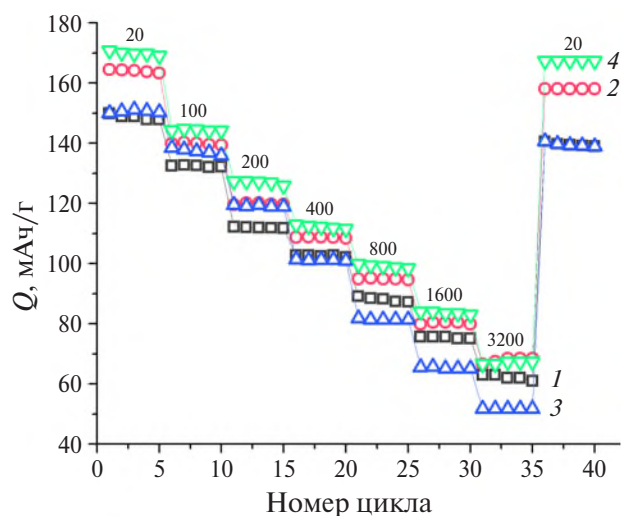


Рис. 6. Изменение разрядной емкости от номера цикла при различной плотности тока $\text{Li}_{4.1}\text{Ti}_{4.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$) и их композитов с УНТ: $\text{Li}_{4.1}\text{Ti}_{4.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{12}$ (1), $\text{Li}_{4.1}\text{Ti}_{4.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{12}/10$ мас. % УНТ (2), $\text{Li}_{4.1}\text{Ti}_{4.9}\text{Ga}_{0.1}\text{O}_{12}$ (3), $\text{Li}_{4.1}\text{Ti}_{4.9}\text{Ga}_{0.1}\text{O}_{12}/10$ мас. % УНТ (4). Плотность тока (мА/г) указана на рисунке.

проводящие и электрохимические характеристики полученных материалов $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0-0.15$), а также некоторых их композитов с углеродными нанотрубками. Показано, что растворимость скандия в решетке $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ограничена, и при степенях допирования $x > 0.10$ происходит образование примесных фаз рутила и Li_2TiO_3 . Гетеровалентное допирование трехвалентными металлами приводит к уменьшению ионной проводимости полученных материалов по сравнению с исходным титанатом лития, в то время как при введении углеродных нанотрубок электронная проводимость композиционных материалов закономерно увеличивается. Допирование даже малыми количествами трехвалентных катионов не улучшает электрохимические характеристики материалов на основе титаната лития, в то время как введение углеродных нанотрубок с последующим помолотом в шаровой мельнице приводит к увеличению разрядной емкости полученных композитов во всем диапазоне плотности тока, что определяется достаточно высокой их электропроводностью.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии у них конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dunn B., Kamath H., Tarascon J.-M. // *Science*. 2011. V. 334. P. 928. <https://doi.org/10.1126/science.1212741>
2. Varzi A., Thanner K., Scipioni R. et al. // *J. Power Sources*. 2020. V. 480. P. 228803. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228803>
3. Chen Y., Kang Y., Zhao Y. et al. // *J. Energy Chem*. 2021. V. 59. P. 83. doi.org/10.1016/j.jechem.2020.10.017
4. Sashmitha K., Rani M.U. // *Polym. Bull.* 2023. V. 80. P. 89. <https://doi.org/10.1007/s00289-021-04008-x>
5. Li Y., Li Y., Zhang L. et al. // *J. Energy Chem*. 2023. V. 77. P. 123. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2022.10.026>
6. Hossain Md.H., Chowdhury M.A., Hossain N. et al. // *Chem. Eng. J. Adv.* 2023. V. 16. P. 100569. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.100569>
7. Siller V., Gonzalez-Rosillo J.C., Nunez Eroles M. et al. // *Mater. Today Energy*. 2022. V. 25. P. 100979. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2022.100979>
8. Liu R., Ma G., Li H. // *Ferroelectrics*. 2021. V. 580. P. 172. <https://doi.org/10.1080/00150193.2021.1905737>
9. Stenina I.A., Yaroslavl'tsev A.B. // *Pure Appl. Chem*. 2017. V. 89. P. 1185. <https://doi.org/10.1515/pac-2016-1204>
10. Yan H., Zhang D., Qilu et al. // *Ceramics Int.* 2021. V. 47. P. 5870. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.10.241>
11. Pal S., Roy S., Jalagam P. et al. // *ACS Appl. Energy Mater.* 2021. V. 4. P. 969. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c02929>
12. Han C., He Y.-B., Liu M. et al. // *J. Mater. Chem. A*. 2017. V. 5. P. 6368. <https://doi.org/10.1039/C7TA00303J>
13. Xu X., Carr C., Chen X. et al. // *Adv. Energy Mater.* 2021. V. 11. P. 2003309. <https://doi.org/10.1002/aenm.202003309>
14. Zhu C., Fuchs T., Weber S.A.L. et al. // *Nat. Commun.* 2023. V. 14. P. 1300. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-36792-7>
15. Bai X., Li T., Bai Y.-J. // *Dalton Trans.* 2020. V. 49. P. 10003. <https://doi.org/10.1039/D0DT01719A>

16. *Stenina I.A., Kulova T.L., Skundin A.M. et al.* // Mater. Res. Bull. 2016. V. 75. P. 178.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.11.050>
17. *Yi T.-F., Wei T.-T., Li Y. et al.* // Energy Storage Mater. 2020. V. 26 P. 165.
<https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.12.042>
18. *Zhang E., Zhang H.* // Ceram. Int. 2019. V. 45. P. 7419.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.01.030>
19. *Stenina I.A., Shaydullin R.R., Desyatov A.V. et al.* // Electrochim. Acta. 2020. V. 364. P. 137330.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137330>
20. *Li J., Zhang T., Han C. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2019. V. 7. P. 455.
<https://doi.org/10.1039/C8TA10680K>
21. *Meng Q., Hao Q., Chen F. et al.* // Mater. Charact. 2023. V. 203. P. 113089.
<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2023.113089>
22. *Deng X., Li W., Zhu M. et al.* // Solid State Ionics. 2021. V. 364. P. 115614.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2021.115614>
23. *Hu Y., Wang L., Zhu C. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2024. V. 656. P. 159619.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2024.159619>
24. *Yin Y., Luo X., Xu B.* // J. Alloys Compd. 2022. V. 904. P. 164026.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164026>
25. *Wang H., Wang L., Lin J. et al.* // Electrochim. Acta. 2021. V. 368. P. 137470.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137470>
26. *Yaroslavl'tsev A.B., Stenina I.A.* // Surf. Innov. 2021. V. 9. P. 92.
<https://doi.org/10.1680/jsuin.20.00044>
27. *Ding S., Jiang Z., Gu J. et al.* // Front. Chem. Sci. Eng. 2021. V. 15. P. 148.
<https://doi.org/10.1007/s11705-020-2022-x>
28. *Li X., Huang X., Chen Y. et al.* // Electrochim. Acta. 2021. V. 390. P. 138874.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138874>
29. *Ma G., Deng L., Liu R. et al.* // J. Solid State Electrochem. 2022. V. 26. P. 2893.
<https://doi.org/10.1007/s10008-022-05296-7>
30. *Ke J., Zhang Y., Wen Z. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2023. V. 11. P. 4428.
<https://doi.org/10.1039/D2TA09502E>
31. *Jang I.-S., Kang S.H., Kang Y.C. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2022. V. 605. P. 154710.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.154710>
32. *Stenina I., Shaydullin R., Kulova T. et al.* // Energies. 2020. V. 13. P. 3941.
<https://doi.org/10.3390/en13153941>
33. *Iniguez F.B., Jeong H., Mohamed A.Y. et al.* // J. Ind. Eng. Chem. 2022. V. 112. P. 125.
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2022.05.005>
34. *Liu K., Wang J., Man J. et al.* // Int. J. Energy Res. 2021. V. 45. P. 4345.
<https://doi.org/10.1002/er.6100>
35. *Nezamzadeh Ezhyeh Z., Khodaei M., Torabi F.* // Ceram. Int. 2023. V. 49. P. 7105.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.04.340>
36. *Hou L., Qin X., Gao X. et al.* // J. Alloys Compd. 2019. V. 774. P. 38.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.364>
37. *Ncube N.M., Mhlongo W.T., McCrindle R.I. et al.* // Mater. Today: Proceed. 2018. V. 5. P. 10592.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.12.392>
38. *Meng Q., Chen F., Hao Q. et al.* // J. Alloys Compd. 2021. V. 885. P. 160842.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160842>
39. *Kulova T.L., Kreshchenova Y.M., Kuz'mina A.A. et al.* // Mendeleev Commun. 2016. V. 26. P. 238.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2016.05.005>
40. *Zou S., Wang G., Zhang Y. et al.* // J. Alloys Compd. 2020. V. 816. P. 152609.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152609>
41. *Stenina I.A., Sobolev A.N., Yaroslavl'tsev S.A. et al.* // Electrochim. Acta. 2016. V. 219. P. 524.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.10.034>
42. *Стенина И.А., Соболев А. Н., Кулова Т. Л. и др.* // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 6. С. 829.
43. *Shannon R.D., Prewitt C.T.* // Acta Crystallogr., Sect. B. 1969. V. 25. P. 925.
<https://doi.org/10.1107/S0567740869003220>

DOPED LITHIUM TITANATES AND THEIR COMPOSITES WITH CARBON NANOTUBES AS ANODES FOR LITHIUM-ION BATTERIES

I. A. Stenina^{a, *}, T. L. Kulova^b, A. B. Yaroslavtsev^a

^a Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

^b Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119071 Russia

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

Lithium titanates $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Ga}, \text{Al}, \text{Cr}$; $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$) and their composites with carbon nanotubes were synthesized by the sol-gel method and characterized using X-ray diffraction, scanning electron microscopy, impedance and ^7Li MAS NMR spectroscopy; their electrochemical testing was carried out. Doping with trivalent cations leads to a decrease in the mobility of lithium ions in $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$, which indicates the dominance of lithium transport through vacancies in these materials. The best electrochemical characteristics are demonstrated by the $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$ composites with carbon nanotubes.

Keywords: lithium titanate, LTO, doping, CNT, lithium-ion batteries