

УДК 544.65

## ЗАВИСИМОСТЬ ЁМКОСТИ НАНОТИТАНАТА ЛИТИЯ ОТ ТОКА РАЗРЯДА

Х. Х. Альвиев ✉

ОАО «Чеченнефтехимпром»  
364051, Россия, Чеченская Республика, Грозный, пр. Революции, 7/84

✉ E-mail: chnefhimp@mail.ru  
Поступила в редакцию 13.11.2013 г.

Исследованы разрядные характеристики образцов нанотитаната лития, синтезированных твердофазным методом из диоксида титана анатазной модификации и разных соединений лития. Получены количественные данные об изменении формы разрядных кривых при увеличении тока разряда. Качественно характер изменения формы разрядной кривой объяснен с позиций модели гетерогенного зерна нанотитаната лития. Установлено, что зависимость разрядной ёмкости от плотности тока не описывается общим уравнением Пейкерта, а распадается на два участка. Во всех случаях показатель степени в уравнении Пейкерта имеет значение не более 0.2.

*Ключевые слова:* литий-ионные аккумуляторы, нанотитанат лития, уравнение Пейкерта, разрядная ёмкость.

## THE EFFECT OF DISCHARGE CURRENT UPON CAPACITY OF LITHIUM NANO-TITANATE

Kh. Kh. Alviev ✉

JSC «Chechenneftechimprom»  
Groznyj, Russia, 364051, Chechen Republic, Grozny, Revolyutsii Ave., 7/84

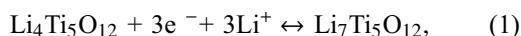
✉ E-mail: chnefhimp@mail.ru  
Received 13.11.2013

Discharge behavior of lithium nano-titanate samples synthesized by solid-state methods from titania (anatase) and various lithium compounds has been studied. The shape of discharge curves was shown to change along with increasing current. This change was explained with due account for the model of heterogeneous lithium nano-titanate grain. It is found that the dependence of discharge capacity on current density does not obey to common Peukert equation but consists of two segments. In any cases the exponent in the Peukert equation does not exceed 0.2.

*Key words:* lithium-ion batteries, lithium nano-titanate, Peukert equation, discharge capacity.

### ВВЕДЕНИЕ

В последнее время титанат лития  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  привлекает внимание многих исследователей как потенциальный материал для отрицательного электрода литий-ионных аккумуляторов [1–3]. Обратимый электрохимический процесс на электродах из нанотитаната лития описывается следующей реакцией:



следовательно, теоретическая удельная ёмкость этого процесса составляет 175 мА·ч/г.

В результате реакции (1) исходная шпинельная структура переходит в метастабильную фазу с упорядоченной структурой типа NaCl [4]. Таким образом, в отличие от большинства других электродных материалов, потенциал которых зависит от степени разряда материала, в данном случае всё время сохраняется двухфазное равнове-

сие  $(\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12})^{\text{spinel}}/(\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12})^{\text{quasi-NaCl}}$  и потенциал остаётся постоянным и на равновесных разрядной и зарядной кривых фиксируются горизонтальные площадки при потенциале около 1.55 В по отношению к металлическому литию. Очень важно ещё одно обстоятельство: при литировании, т. е. при переходе от фазы  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  к фазе  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , практически не происходит изменения объёма (удельный объём изменяется менее чем на 0.1%, тогда как даже при литировании графита объём изменяется на 10–12%). Таким образом исключается механическая деградация структуры и обеспечивается очень высокая стабильность при циклировании. Наиболее существенный недостаток титаната лития как активного материала — низкая электронная проводимость. Поэтому большие усилия были направлены на создание легированных материалов, композитов с электропроводящими добавками, материалов с покрытиями и наноматериалов. Электроды на основе

нанотитаната лития способны циклироваться в режимах до 30°C, а по некоторым данным до 50°C.

С ростом тока разряда или заряда ёмкость электродов снижается. Количественно этот эффект зависит от многих факторов, и во многих случаях зависимость ёмкости  $Q$  от тока  $I$  описывается формулой Пейкертта:

$$Q = Q_0/I^\alpha, \quad (2)$$

где  $Q_0$  и  $\alpha$  — константы. Конечно, формула Пейкертта может быть справедлива при не слишком малых токах, когда реальная ёмкость отличается от равновесного значения.

В настоящей работе было исследовано влияние тока разряда на ёмкость электродов, изготовленных из нанотитаната лития, синтезированного в России.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*Образцы активного материала.* Образцы нанотитаната лития различались условиями твердофазного синтеза. Источником титана служил анатаз, источником лития — карбонат лития (образцы 4640, 4641 и 4642) или ацетат лития (образцы 4639 и 4643). Температура термообработки составляла 850°C

*Изготовление электродов.* Электроды были изготовлены по стандартной намазной технологии, которая включала приготовление активной массы, нанесение её на токопроводящую основу, первоначальную сушку в сушильном шкафу, прессование, окончательную сушку в вакууме.

Для приготовления активной массы смесь активного вещества (75 мас. %) и ацетиленовой сажи (15 мас. %) тщательно перетирала в агатовой ступке. Затем в эту смесь добавляли связующее (поливинилиденфторид (Aldrich, 42,714–4), 10 мас. %), предварительно растворённый в *N*-метилпирролидоне (Aldrich). Полученную жидкую смесь обрабатывали на ультразвуковом диспергаторе УЗДН-1 в течение 30 с. Токопроводящую основу (подложку) для электродов вырезали из никелевой сетки толщиной 50 мкм. Токоподвод из никелевой фольги такой же толщины приваривали к подложке контактной сваркой. На одну сторону подложки с помощью скальпеля наносили активную массу. Далее электроды сушили в сушильном шкафу при температуре 80°C до постоянного веса. После сушки электроды прессовали усилием 1000 кг/см<sup>2</sup> (ручной пресс Carver, США) в течение 15 с. Окончательную сушку электродов проводили в вакууме форвакуумного насоса при температуре 120°C в течение 8 часов. Масса активного вещества на электродах составляла 7–10 мг/см<sup>2</sup>.

*Сборка ячеек и электрохимическое тестирование.* Ячейки собирали в боксе с атмосферой сухого аргона. Герметичные ячейки содержали рабочий (исследуемый) электрод, вспомогательный электрод и электрод сравнения. Вспомогательный электрод и электрод сравнения готовили путём накатки лития на подложку из никелевой сетки. Электроды разделяли сепаратором из полипропилена толщиной 25 мкм. В качестве электролита использовали 1 M LiPF<sub>6</sub> в смеси этиленкарбонат–диэтилкарбонат–диметилкарбонат (1:1:1). Содержание воды в электролитах, определённое по методу Карла Фишера, не превышало 50 ppm. Гальваностатическое циклирование исследуемых электродов проводили таким образом, что при заряде ток всегда составлял 20 мА/г активного вещества (нанотитаната лития), а разряд проводили токами от 20 до 6400 мА/г активного вещества. Пределы циклирования составляли 3.0–1.0 В.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены зарядная (катодная) и разрядная (анодная) кривые, полученные на электроде № 4639 при наименьшем токе, использованном в настоящей работе — 20 мА/г, что соответствует примерно  $C/8$ . Видно, что даже при столь малом токе сказывается поляризация, как при внедрении, так и при экстракции лития, причём она увеличивается к концу заряда и к концу разряда. Причина этого явления обсуждается ниже.

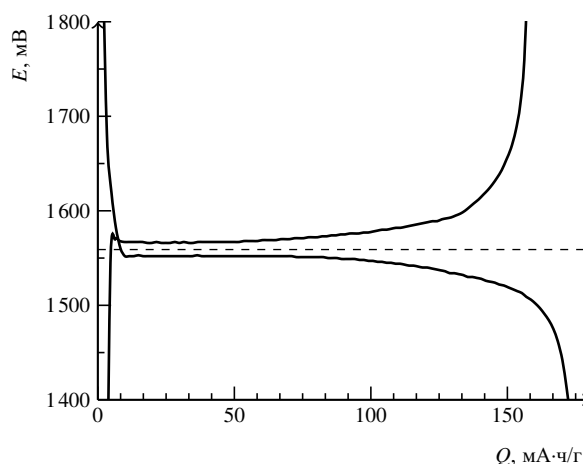


Рис. 1. Зарядная (катодная) и разрядная (анодная) кривые для электрода 4639 при токе 20 мА/г, что соответствует примерно  $C/8$ . Пунктир соответствует потенциалу разомкнутой цепи — 1559 мВ

На рис. 2 приведены анодные кривые на том же электроде, соответствующие циклам с первого по восьмой. Сопоставление этих кривых даёт возможность оценить деградацию электрода при циклиро-

вании. Скорость деградации электродов, изготовленных из разных партий нанотитаната, была различной, и в настоящем контексте не обсуждается.

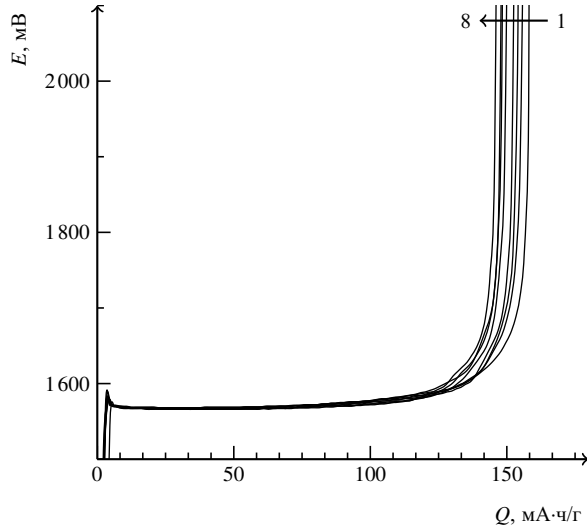


Рис. 2. Анодные кривые циклов 1–8 при токе 20 мА/г для электрода № 4639

На рис. 3 показано изменение анодных кривых на том же электроде при увеличении плотности тока от 20 до 1600 мА/г, т. е. примерно от  $C/8$  до  $10C$ . Видно, что повышение тока разряда сопровождается не только снижением разрядной ёмкости, но и плавным изменением формы кривой и увеличением поляризации. Следует подчеркнуть, что заряд этих электродов во всех случаях проводили током 20 мА/г, т. е. в условиях, максимально приближенных к равновесным.

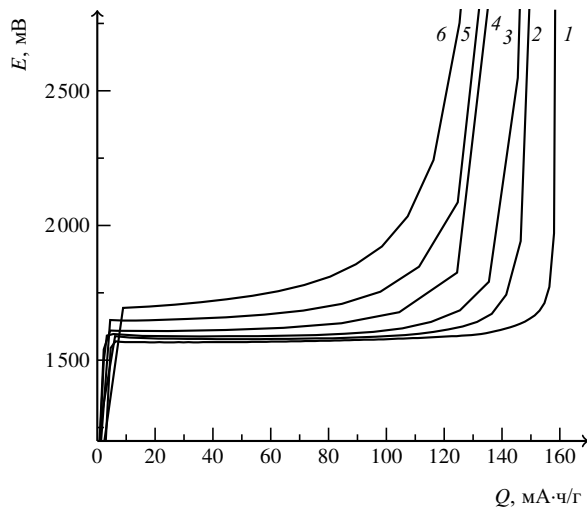


Рис. 3. Анодные кривые на электроде 4639 при токах 20 мА/г (1), 100 мА/г (2), 200 мА/г (3), 400 мА/г (4), 800 мА/г (5) и 1600 мА/г (6)

Зарядно-разрядное поведение других исследованных электродов было, в целом таким же, но на-

блюдались существенные количественные различия. На рис. 4 приведены анодные кривые на электроде 4641 при токах разряда от 20 до 6400 мА/г (т. е. примерно от  $C/8$  до  $40C$ ).

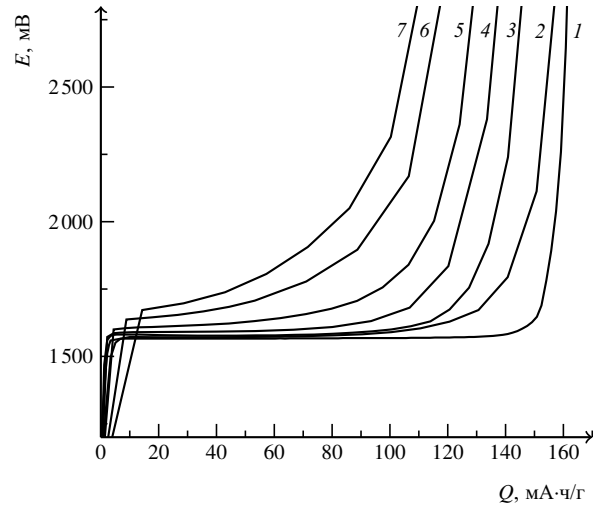


Рис. 4. Анодные кривые на электроде 4641 при токах 20 мА/г (1), 200 мА/г (2), 400 мА/г (3), 800 мА/г (4), 1600 мА/г (5), 3200 мА/г (6) и 6400 мА/г (7)

Более ярко различие в поведении электродов 4639 и 4641 проявляется в зависимости их разрядной ёмкости от тока разряда. Эта зависимость показана на рис. 5, где приведены также аналогичные зависимости и для других электродов, полученные в настоящей работе.

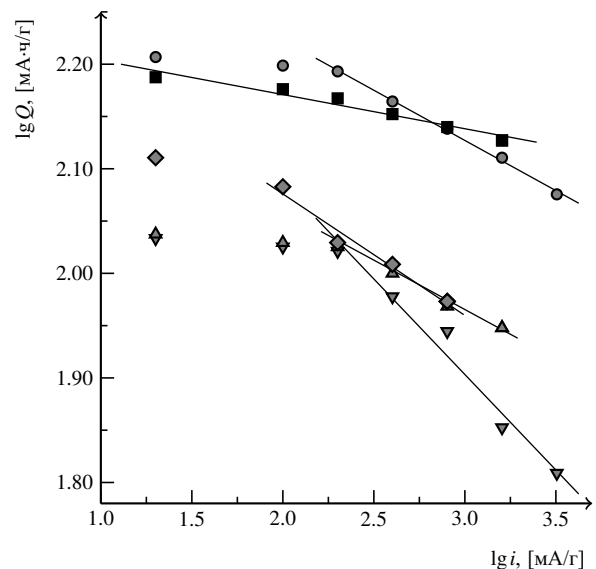


Рис. 5. Зависимость разрядной (анодной) ёмкости электродов 4639 (■), 4640 (■), 4641 (●), 4642 (▲) и 4643 (▼) от тока разряда. Прямые отрезки проведены по методу наименьших квадратов

Для электрода 4639 уравнение (2) соблюдается во всём исследованном интервале токов, но коэффициент  $\alpha$  имеет необычайно малое значение —

0.0327, т. е. увеличение тока в этом случае приводит к довольно слабому снижению ёмкости. Для электрода 4641 на зависимости ёмкости от разрядного тока можно выделить два участка: при токах менее 400 мА/г (т. е. менее  $2.5C$ ) ёмкость практически не зависит от тока (формально такая зависимость соответствовала бы значению  $\alpha$  в уравнении (2) — 0.0137), а при больших токах выполняется уравнение (2) с  $\alpha = 0.0960$ .

Для других исследованных электродов также можно выделить участок малых токов со слабой зависимостью ёмкости от тока и участок с заметным падением ёмкости при росте разрядного тока. Для этих участков для электродов 4640, 4642 и 4643 значение  $\alpha$  составляет 0.1162, 0.0876 и 0.1827, т. е. находится в пределах примерно 0.1–0.2.

Многие литературные данные по зависимости разрядной ёмкости электродов из нанотитаната лития от тока заряда в общем согласуются с зависимостями, приведёнными на рис. 5, но в некоторых случаях расхождение оказывается достаточно большим. Для иллюстрации на рис. 6 приведено сравнение данных для электродов 4639 и 4641 с некоторыми данными из недавно опубликованных источников.

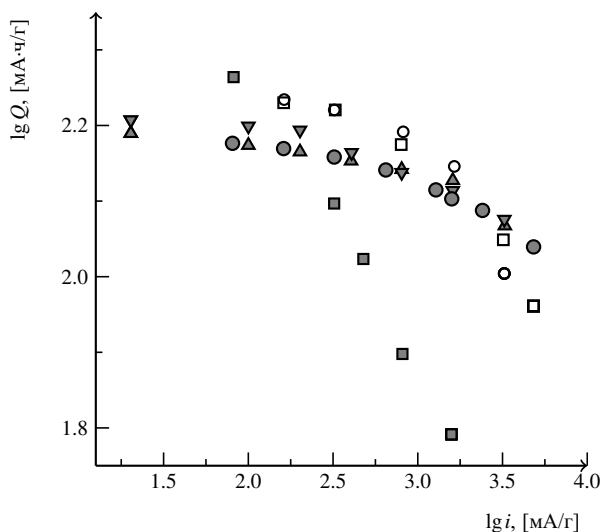


Рис. 6. Зависимости разрядной ёмкости от тока для электродов 4639 (▲) и 4641 (▼), а также для электродов, описанных в [5] (■), [6] (●), [7] (○) и [8] (□)

В литературе практически не обсуждается форма зарядных и разрядных кривых электродов из нанотитаната лития. Как правило, основное внимание обращают на практическое постоянство разрядного (и зарядного) потенциала на протяжении большей части разрядной (зарядной) кривой. Однако, как видно из вышеизложенного, при увеличении тока заряда или разряда происходит существенное искривление зависимостей потенциала от пропущен-

ного количества электричества, т. е. от полноты разряда. Для уяснения причин этого явления полезно рассмотреть модель единичного гетерогенного зерна нанотитаната лития, подобно тому, как это было сделано в [9].

Схема процессов в гетерогенном зерне показана на рис. 7, заимствованном из [9].

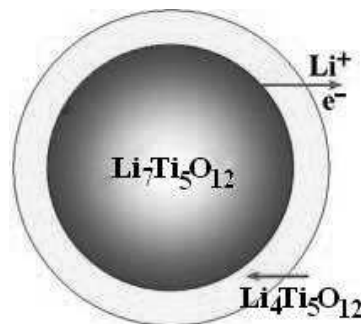


Рис. 7. Схема гетерогенного зерна нанотитаната лития

Исходно все зерно состоит из  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . В простейшем случае зерно можно моделировать шаром с радиусом  $R$ . При первом заряде, т. е. при катодном процессе (уравнение (1) слева направо), в поверхностном слое зерна образуется  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . По мере заряда толщина слоя  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  увеличивается и к концу заряда все зерно состоит из  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . При последующем разряде, т. е. при анодной экстракции ионов лития (уравнение (1) справа налево), в поверхностном слое образуется  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . Именно такая ситуация изображена на рис. 7. Собственно электрохимический процесс, описываемый уравнением (1), протекает на границе раздела ядра (в данном случае —  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) и оболочки (в данном случае —  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ). Площадь этой границы  $S$  составляет  $4\pi r^2$ , где  $r$  — радиус ядра. По мере разряда значение  $r$  уменьшается от  $R$  до достаточно малой величины (теоретически — до нуля). В гальваностатических условиях, т. е. при постоянном значении общего тока разряда  $I$ , приходящегося на одно зерно, плотность тока на границе раздела ядра с оболочкой составляет  $I/S$ . Объём  $V$  слоя  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (пропорциональный количеству электричества, пропущенному при разряде) равен  $0.75\pi(R^3 - r^3)$ . Таким образом, плотность тока  $I/S$  связана с объёмом оболочки  $V$  очевидным соотношением:

$$I/S = I/(R - V/0.75\pi)^{2/3}. \quad (3)$$

Зависимости, описываемые уравнением (3) для трёх разных значений  $I$ , приведены на рис. 8. Между плотностью тока и падением потенциала на границе раздела существует симбатность, которая при небольших изменениях плотности тока может быть принята линейной, а при больших изменениях плотности тока — тафелевской. Зависимость потенциала

электрода 4641 от тока разряда для трёх разных значений степени разряженности приведена на рис. 9.

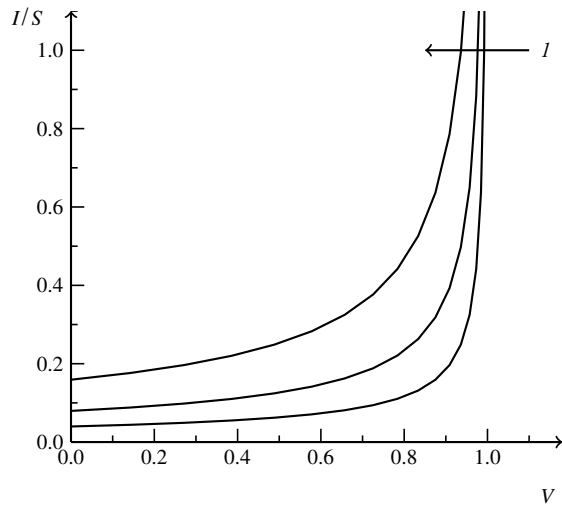


Рис. 8. Зависимость между плотностью тока на границе ядро/оболочка от объёма оболочки (пропорционального степени разряженности зерна) в относительных единицах для трёх значений тока

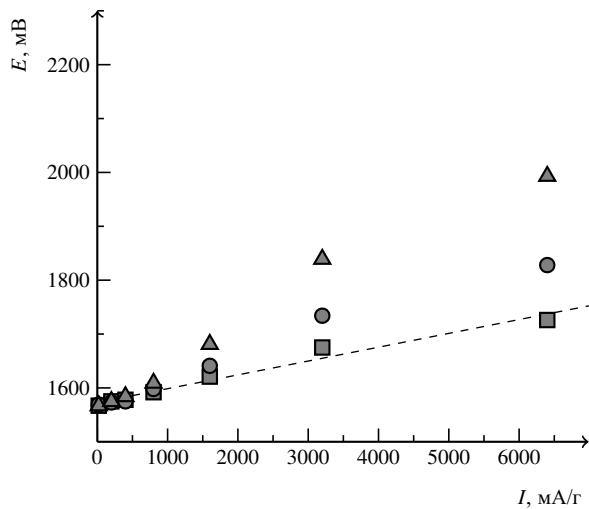


Рис. 9. Зависимость потенциала электрода 4641 от тока разряда при разряде на 40 мА·ч/г (■), 60 мА·ч/г (●) и 80 мА·ч/г (▲). Пунктирная прямая проведена для степени разряженности 40 мА·ч/г по методу наименьших квадратов

Не вдаваясь в подробности, можно усмотреть определенное сходство рис. 8, с одной стороны, и рис. 3 и 4 — с другой. Так можно качественно объяснить изменение формы разрядных кривых для

электродов из нанотитаната лития при увеличении тока разряда.

Кроме рассмотренного выше явления увеличения истинной плотности тока на границе раздела ядра и оболочки по мере разряда (и заряда), существует ещё один фактор, определяющий искривление разрядных (и зарядных) кривых. В модели гетерогенного зерна (см. рис. 7) принимается, что граница раздела между фазами  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  и  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  является геометрической поверхностью, т. е. не имеет толщины. Иными словами, принимается, что на этой границе раздела отсутствуют фазы взаимных твёрдых растворов. На самом деле, хотя взаимная растворимость этих фаз очень мала, но она отлична от нуля (например, [10]). При пропускании достаточно больших токов возможно образование неравновесных твёрдых растворов, толщина слоя которых может быть вполне ощутима. Поэтому в гальваностатических условиях в принципе возможны ситуации, когда толщина диффузионной зоны сравнима с толщиной слоя твёрдого раствора, что соответствует резкому сдвигу потенциала.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нанотитанат лития представляет собой перспективный материал для изготовления определённого класса литий-ионных аккумуляторов. В настоящей работе исследованы разрядные характеристики образцов нанотитаната лития, синтезированных твердофазным методом из диоксида титана анатазной модификации и разных соединений лития. Получены количественные данные об изменении формы разрядных кривых при увеличении тока разряда. Качественно характер изменения формы разрядной кривой объяснён с позиций модели гетерогенного зерна нанотитаната лития. Установлено, что зависимость разрядной ёмкости от плотности тока не описывается общим уравнением Пейкерта, а распадается на два участка. Во всех случаях показатель степени в уравнении Пейкерта имеет значение не более 0.2.

Автор благодарит сотрудников Института физической химии и электрохимии РАН А. М. Скундина и Т. Л. Кулову за полезные рекомендации, полученные им при выполнении данной работы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Murphy D. W., Cava R. J., Zahurak S. M., Santoro A. // Solid State Ionics. 1983. A. Vol. 9–10. Pt. 1. P. 413–417.
2. Colbow K. M., Dahn J. R., Haering R. R. // J. Power Sources. 1989. Vol. 26. P. 397–402.
3. Ohzuku T., Ueda A., Yamamoto N. // J. Electrochem. Soc. 1995. Vol. 142. P. 1431–1435.
4. Scharner S., Wepner W., Schmid-Beurmann P. // J. Electrochem. Soc. 1999. Vol. 146. P. 857–861.
5. Zhang J., Zhang J., Cai W., Zhang F., Yu L., Wu Z., Zhang Z. // J. Power Sources. 2012. Vol. 211. P. 133–139.
6. Zaghbi K., Dontigny M., Guerfi A., Trottier J., Hamel-Paquet J., Gariépy V., Galoutov K., Hovington P., Mauger A.,

Groult H., Julien C. M. // *J. Power Sources*. 2012. Vol. 216. P. 192–200.

7. Guo X., Wang C., Chen M., Wang J., Zheng J. // *J. Power Sources*. 2012. Vol. 214. P. 107–112.

8. Ni Haifang, Fan Li-Zhen // *J. Power Sources*. 2012. Vol. 214. P. 195–199.

9. Сафронов Д. В., Новикова С. А., Скундин А. М., Ярославцев А. Б. // *Неорганические материалы*. 2012. Т. 48, № 1. С. 63–68.

10. Ge H., Li N., Li D., Dai C., Wang D. // *Electrochem. Comm.* 2008. Vol. 10. P. 1031–1034

#### REFERENCES

1. Murphy D. W., Cava R. J., Zahurak S. M. Santoro A. *Solid State Ionics*, 1983 A, vol. 9-10, part 1, pp. 413–417.

2. Colbow K. M., Dahn J. R., Haering R. R. *J. Power Sources*, 1989, vol. 26, pp. 397–402.

3. Ohzuku Tsutomu, Ueda Atsushi, Yamamoto Norihiro. *J. Electrochem. Soc.*, 1995, vol. 142, pp. 1431–1435.

4. Scharner S., Wepner W., Schmid-Beurmann P. *J. Electrochem. Soc.*, 1999, vol. 146, pp. 857–861.

5. Zhang Jiwei, Zhang Jingwei, Cai Wei, Zhang Fenli, Yu Laigui, Wu Zhishen, Zhang Zhijun. *J. Power Sources*, 2012, vol. 211, pp. 133–139.

6. Zaghbi K., Dontigny M., Guerfi A., Trottier J., Hamel-Paquet J., Gariepy V., Galoutov K., Hovington P., Mauger A.,

Groult H., Julien C. M. *J. Power Sources*, 2012, vol. 216, pp. 192–200.

7. Guo Xuefei, Wang Chengyang, Chen Mingming, Wang Jiuzhou, Zheng Jiaming. *J. Power Sources*, 2012, vol. 214, pp. 107–112.

8. Ni Haifang, Fan Li-Zhen. *J. Power Sources*, 2012, vol. 214, pp. 195–199.

9. Safronov D. V., Novikova S. A., Skundin A. M., Jaroslavcev A. B. *Neorganicheskie materialy (Inorganic Materials)*, 2012, vol. 48, no 1, pp. 63–68. (In Russian).

10. Ge Hao, Li Ning, Li Deyu, Dai Changsong, Wang Dianlong. *Electrochem. Comm.*, 2008, vol. 10, pp. 1031–1034

#### СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРЕ

**Альвиев Хожбауди Хамзатович** — генеральный директор, ОАО «Чеченнефтехимпром», г. Грозный. Служебный телефон: (8712) 222–292, e-mail: chnefhip@mail.ru.