

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи

Йе Ко Ко Хтун

**Синтез порошков пентатитаната лития для литий-ионных
аккумуляторов**

2.6.8 Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2022

Диссертационная работа выполнена на кафедре технологии редких элементов и наноматериалов на их основе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Научный руководитель: кандидат химических наук
Жуков Александр Васильевич, доцент кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Макаров Николай Александрович, заведующий кафедрой химической технологии керамики и огнеупоров федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

кандидат химических наук
Печень Лидия Сергеевна, научный сотрудник лаборатории химии координационных полиядерных соединений федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова Российской академии наук»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр «Кольский научный центр Российской академии наук»

Защита диссертации состоится «16» июня 2022 г. в 14-00 часов на заседании диссертационного совета РХТУ.2.6.04 при Российском химико-технологическом университете имени Д.И. Менделеева по адресу 125480 г. Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корп. 1, в конференц-зале имени академика В.А. Легасова ИМСЭН-ИФХ.

С диссертацией можно ознакомиться в информационно-библиотечном центре и на официальном сайте федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»:

https://www.muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/

Автореферат диссертации разослан « ____ » _____ 2022 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
РХТУ.2.6.04, кандидат химических наук

О.А. Боева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Перезаряжаемые литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) широко используются в мобильных телефонах, ноутбуках, компьютерах, в портативных электронных устройствах, в электромобилях. В качестве анодного материала литий-ионных батарей портативной электроники в настоящее время применяется углерод (графит), аноды из него не применимы для других областей, в частности, батарей электромобилей, поскольку не отвечают требованиям безопасности и производительности. Альтернативным углероду материалом является пентатитанат лития $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (ПТЛ, LTO), обладающий высокой термической стабильностью и практически нулевой деформацией при циклических нагрузках.

Синтез пентатитаната лития проводят различными методами, и из них наиболее экономичным для практического применения, благодаря возможности масштабирования, низкой стоимости, технологической простоте, является твердофазный метод. Как правило, ПТЛ получают твердофазным взаимодействием TiO_2 с Li_2CO_3 или LiOH при температуре выше 800°C , при этом для обеспечения высокого содержания фазы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ в продукте требуется длительная изотермическая выдержка. Интенсифицировать процесс твердофазного синтеза позволяет использование наноразмерных прекурсоров, а также предварительная обработка прекурсоров в высокоэнергетических шаровых или планетарных мельницах.

Альтернативным ему является весьма простой и перспективный глицин-нитратный метод, позволяющий синтезировать наноструктурированные гомогенные порошки.

Недостатком ЛИА является относительно низкая электронная проводимость. Поэтому необходимо совершенствовать технологию изготовления анодного материала для улучшения характеристик ПТЛ, в частности, повышения удельной ёмкости и стабильности при циклировании за счет увеличения электронной проводимости и скорости диффузии. Достигнуть этого возможно благодаря использованию наноструктурированных порошков, контролю их морфологии, допированию, созданию покрытий и композитов.

Степень разработанности темы. Несмотря на большое количество публикация, посвященных синтезу пентатитаната лития, в литературе отсутствуют сведения об оптимальных условиях синтеза ПТЛ твердофазным методом из механоактивированных смесей карбоната лития и рутила, а также глицин-нитратным методом. Кроме того, отсутствует информация об энергии активации второй стадии синтеза ПТЛ.

Цель работы: определить оптимальные условия синтеза ПТЛ твердофазным методом из механоактивированной смеси карбоната лития и рутила, и модифицированным глицин-нитратным методом, обеспечивающие получение анодного материала с удельной ёмкостью близкой к теоретической.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи:**

- установить влияние длительности механоактивации смеси карбоната лития и рутила в планетарной мельнице Pulverisette-5 и условий термообработки на характеристики порошков и анодного материала;

- изучить кинетические закономерности второй стадии синтеза пентатитаната лития;

- изучить влияние соотношения реагентов, количества добавок ионов металлов (циркония, алюминия, лантана, марганца) и термообработки на характеристики порошков и анодного материала на основе пентатитаната лития, синтезированных модифицированным глицин-нитратным методом.

Научная новизна работы:

1. Изучено влияние механоактивации смеси рутила и карбоната лития в планетарной мельнице Pulverisette-5 на их характеристики. Показано, что механоактивация сопровождается частичным разложением карбоната лития с выделением CO_2 , разупорядочением кристаллической решетки компонентов и накоплением дефектов.

2. Впервые для второй стадии твердофазного синтеза пентатитаната лития изучены кинетические закономерности, подобрана математическая модель (уравнение Джонсона – Мела – Авраами) и определена энергия активации процесса (393 ± 20 кДж/моль).

3. Установлено влияние длительности механоактивации смеси карбоната лития и рутила на характеристики анодного материала. Показано, что увеличение длительности с 1 до 60 мин способствует повышению содержания целевой фазы в материале и росту удельной ёмкости в 5 раз (до $170 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$ при $0,5\text{C}^1$). Дальнейшее увеличение длительности механоактивации приводит к вторичной агрегации порошков и снижению электрохимических характеристик.

4. Впервые изучено влияние условий синтеза порошков пентатитаната лития модифицированным глицин-нитратным методом на их характеристики. Установлено, что синтезированные в оптимальных условиях порошки являются монофазными и обладают высокой удельной ёмкостью. Показано, что ёмкость материала во многом определяется его фазовым составом.

¹ 1С – токовая нагрузка, при которой аккумулятор разряжается за 1 ч

Практическая значимость:

Установлены оптимальные режимы синтеза монофазного пентатитаната лития твердофазным методом: длительность механоактивации прекурсоров – 60 мин, температура – 800°C ($\tau_{\text{ив}} = 2$ ч). Синтезированный в этих условиях анодный материал демонстрирует стабильную работу при циклировании различными токовыми нагрузками (170 мА·ч/г при 0,5С и 98 мА·ч/г при 10С), и может быть использован в литий-ионном аккумуляторе для высокоточковых применений.

Модифицированным глицин-нитратным методом в оптимальных условиях ($G/N = 0,7$, $C_{\text{итН}_3}/\sum Me = 0,37-0,56$, $t = 700^\circ\text{C}$, $\tau_{\text{ив}} = 2$ ч) синтезирован $\text{Li}_4\text{Ti}_{4,975}\text{Mn}_{0,025}\text{O}_{12}$, обладающий высокой удельной ёмкостью (200 мА·ч/г при 0,5С), который может найти применение в качестве анодного материала литий-ионного аккумулятора для низкоточковых применений.

Методология и методы исследования. Методологическая основа диссертации представлена анализом современной научной литературы по теме диссертации и общепринятыми методами проведения лабораторных экспериментов. В работе для анализа порошков применяли методы сканирующей электронной микроскопии, дифференциально-термического анализа, масс-спектрометрии, лазерной гранулометрии, рентгенофазового анализа, низкотемпературной адсорбции газа, а также проводили электрохимические измерения.

Положения, выносимые на защиту:

- влияние длительности механоактивации смеси карбоната лития и рутила и условий термообработки на характеристики порошков;
- кинетические закономерности второй стадии твёрдофазного синтеза пентатитаната лития из механоактивированных смесей;
- влияние условий синтеза порошков на основе пентатитаната лития модифицированным глицин-нитратным методом на их характеристики;
- электрохимические свойства синтезированных анодных материалов на основе пентатитаната лития.

Апробация работы. Результаты работы доложены и обсуждены на следующих конференциях: XXIII всероссийской конференции молодых ученых-химиков (Нижний Новгород, 2020), XXI-XXII Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2020, 2021); XVI-XVII Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии «УССТ-МКХТ» (Москва, 2020, 2021); XIII Международная научно-техническая конференция (Минск, 2021); Научно-практическая конференция «Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение» (Москва, 2021).

Личный вклад автора состоит в анализе литературных данных, участии в постановке и проведении экспериментов, участии в изучении исходных веществ и продуктов синтеза, обработке, обсуждении и обобщении экспериментальных данных, участии в подготовке статей, представлении результатов работы на международных и российских конференциях.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 10 научных работ, в том числе в изданиях, рекомендованных ВАК – 3 (из них 3 в изданиях, индексируемых Scopus, Web of Science и Chemical Abstracts), в прочих печатных изданиях – 7.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитируемой литературы. Диссертация изложена на 140 страницах, содержит 7 таблиц, 75 рисунков. Список литературы включает 218 наименований.

Обоснованность научных положений и выводов и достоверность полученных данных базируется на применении комплекса современных методов исследования (дифференциальный термический анализ, масс-спектрометрия, рентгенофазовый анализ, лазерная гранулометрия, электронная микроскопия и др.), результаты которых подтверждают и взаимно дополняют друг друга, а также согласованностью полученных результатов с результатами других авторов.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

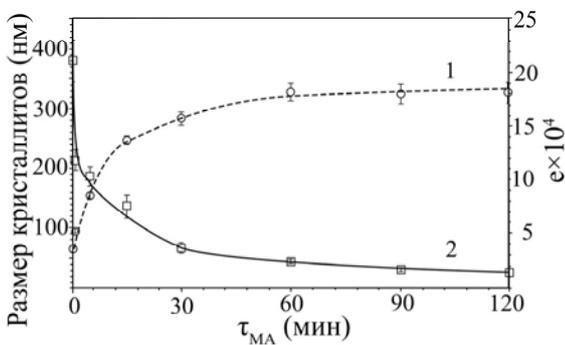
Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы ее цель, научная новизна и практическая значимость, приведены положения, выносимые на защиту, информация о достоверности результатов и апробации работы.

В первой главе дан краткий обзор работ, посвященных теме диссертации. Рассмотрены и обсуждены публикации по применению пентатитаната лития ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -ПТЛ), основным методам его синтеза и способам увеличения электрохимических характеристик анодного материала.

Во второй главе приведены исходные вещества и реактивы, методики проведения экспериментов, приборы и аппараты; представлена информация о методах исследования образцов (сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), дифференциальный термический анализ, совмещенный с масс-спектрометрией (ДТА/ТГ–МС), рентгенофазовый анализ (РФА), лазерная гранулометрия, удельная поверхность ($S_{\text{уд}}$)). Также приведена информация о методике сборки ячеек и исследовании их электрохимических характеристик.

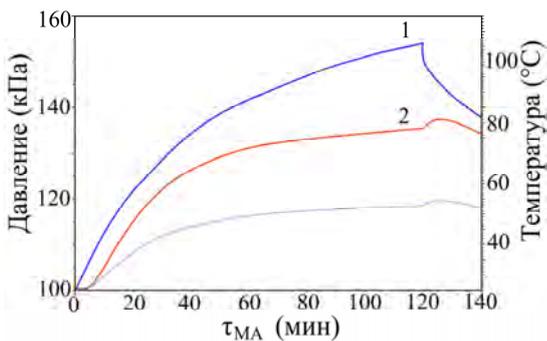
В третьей главе представлены результаты экспериментов по синтезу ПТЛ твердофазным методом. Исходными реагентами для синтеза ПТЛ служили карбонат

лития и рутил со средним размером частиц 22 мкм и 38 мкм соответственно, которые смешивали в соотношении $\text{Li}:\text{Ti} = 0,832:1$. Механообработку/механоактивацию смеси осуществляли в планетарной мельнице в течение 1-120 мин. После механообработки смеси изучали методом РФА. Было установлено, что увеличение длительности механообработки/механоактивации ($\tau_{\text{МА}}$) приводит к уменьшению интенсивности рефлексов Li_2CO_3 и рутила и их уширению, что свидетельствует о разупорядочении кристаллической решетки прекурсоров ПТЛ, при этом значительное снижение интенсивности рефлексов карбоната лития происходит довольно быстро (в течение первых 5 мин). За это время размер кристаллитов (D) фазы Li_2CO_3 уменьшается более чем в 5 раз (со 110 нм до 20 нм), а затем незначительно (до 14 нм) при увеличении продолжительности механообработки до 120 мин.



1 – микронапряжения;
2 – размер кристаллитов

Рисунок 1. Влияние $\tau_{\text{МА}}$ на размер кристаллитов рутила и микронапряжения



1 – давление; 2 – температура

Рисунок 2. Влияние $\tau_{\text{МА}}$ на температуру и давление газов внутри барабана

Рутил активируется медленнее, чем карбонат лития. Основное уменьшение размеров кристаллитов фазы рутила происходит после 30 мин (с 380 нм до 65 нм), при этом наблюдается значительное увеличение микронапряжений (ϵ) в решетке (рис. 1). После 120 мин механообработки размер кристаллитов фазы рутила снижается до 26 нм.

Согласно результатам лазерной гранулометрии и измерениям $S_{\text{уд}}$ механоактивированных смесей, измельчение реагентов происходит в первые 15 мин механообработки (средний размер агрегатов частиц уменьшается до 0,65 мкм, а $S_{\text{уд}}$ возрастает до 6,9 м²/г), после чего процессы агрегации и уплотнения порошка усиливаются: средний размер и прочность агрегатов увеличиваются, а удельная поверхность уменьшается (до 4,9 м²/г после $\tau_{\text{МА}} = 120$ мин). Подводимая свыше $\tau_{\text{МА}} = 15$ мин энергия при механоактивации частично расходуется на разупорядочение

кристаллической решетки рутила и накопление дефектов, а также на разогрев системы. В течение 5 мин с начала механообработки температура газов внутри

барабана практически не изменяется, после чего начинает увеличиваться и через 120 мин достигает 78°C (рис. 2).

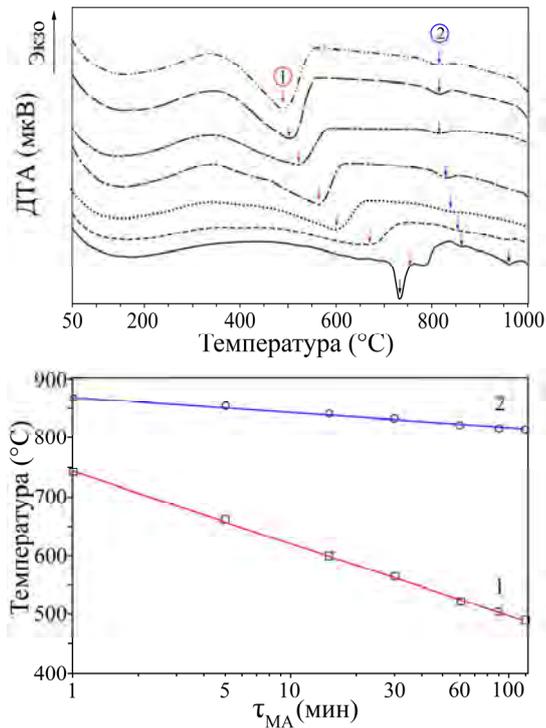


Рисунок 3. Влияние $\tau_{\text{МА}}$ на положение эндозффектов образования титанатов лития

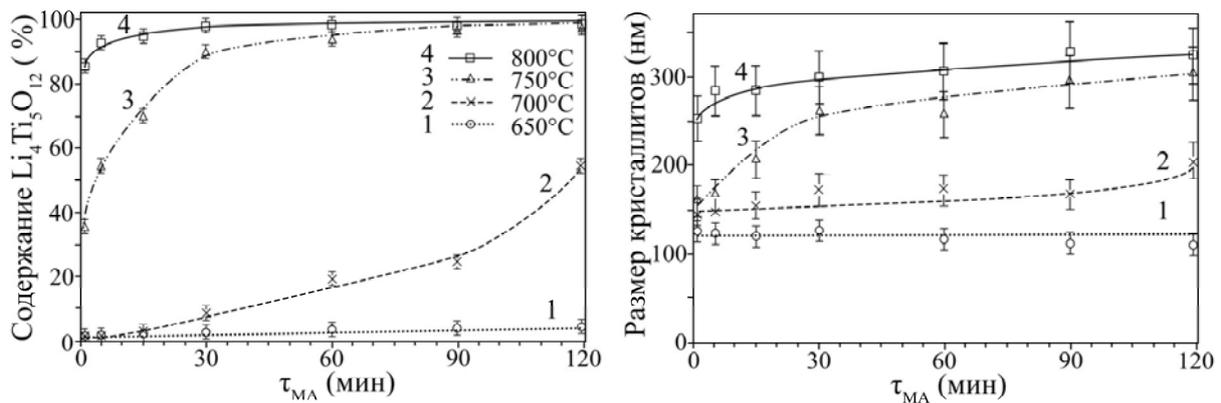
Давление внутри барабана также начинает возрастать – через 120 мин в 1,5 раза превышает первоначальное. Повышение давления отчасти связано с нагревом газов, но в большей степени – с разрушением кристаллической решетки Li_2CO_3 и выделением газообразного CO_2 .

По данным ДТА при увеличении $\tau_{\text{МА}}$ с 1 до 120 мин температура экстремумов эндозффектов синтеза Li_2TiO_3 (уравнение 1) и $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (уравнение 2) снижается по логарифмическому закону (рис. 3) с 743 и 866°C до 490 и 814°C соответственно (рис. 3).



Длительность механоактивации оказывает влияние на потерю массы в интервале от 350°C до 810°C: с увеличением $\tau_{\text{МА}}$ от 1 до 120 мин она снижается вследствие

частичного разложения карбоната лития с 15,9% до 13,8% и коррелирует с давлением газов в барабане, что свидетельствует о протекании механохимических процессов.



1 – 650°C; 2 – 700°C; 3 – 750°C; 4 – 800°C

Рисунок 4. Влияние длительности механоактивации смеси Li_2CO_3 – рутил на содержание (слева) и размер кристаллитов (справа) фазы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

С целью установления влияния условий механоактивации на содержание фазы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (определяли по дифрактограммам) механоактивированные смеси подвергали

термообработке в условиях кратковременной изотермической выдержки ($\tau_{\text{ИВ}} = 2$ ч) в муфельной печи. При 650°C содержание фазы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ в образцах составляет менее 4% и мало зависит от длительности механоактивации смесей (рис. 4).

При 700°C с увеличением $\tau_{\text{МА}}$ оно увеличивается до 55%. Наиболее интенсивный рост содержания фазы наблюдается для образцов после $\tau_{\text{МА}} = 60$ мин. Отчетливо влияние механоактивации смесей на фазовый состав проявляется на образцах, синтезированных при 750°C : с увеличением $\tau_{\text{МА}}$ с 1 до 60 мин содержание $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ увеличивается с 35% до 94%, дальнейшее увеличение $\tau_{\text{МА}}$ до 120 мин повышает содержание фазы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ всего на $\sim 3\%$. Термообработка при 800°C механоактивированных в течение 30-120 мин смесей позволяет получить практически монофазный продукт. Таким образом, увеличение длительности механоактивации снижает температуру и ускоряет реакцию синтеза $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, при этом размер кристаллитов целевой фазы также увеличивается и после 2 ч изотермической выдержки составляет ~ 300 нм.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что механоактивация смеси компонентов оказывает значительное влияние на первую стадию синтеза $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ – образование Li_2TiO_3 (уравнение 1), снижая температуру процесса за счет образования зародышей Li_2TiO_3 и уменьшения его энергии активации (E_a) взаимодействия компонентов. Влияние механоактивации смеси (хотя и в меньшей степени) проявляется и на второй стадии синтеза (уравнение 2). При 700°C отчетливо видно, что механоактивация смеси с $\tau_{\text{МА}} \geq 30$ мин позволяет ускорить реакцию синтеза в первую очередь за счет механоактивации рутила, о чем свидетельствует линейная корреляция между содержанием $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ в образцах после термообработки при 750°C и характеристиками микроструктуры рутила (размеры кристаллитов и микронапряжения) в смесях после их механоактивации.

Согласно литературным данным энергия активации первой стадии твердофазного синтеза ПТЛ составляет ~ 250 кДж/моль. Для второй стадии синтеза ПТЛ эти данные отсутствуют, поэтому представляло интерес установить влияние механоактивации на величину E_a . Для установления кинетических закономерностей второй стадии синтеза $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ смеси карбоната лития и рутила при $\tau_{\text{МА}} = 1$ и 60 мин помещали в корундовой лодочке в нагретую до заданной температуры печь и выдерживали в течение определенного времени.

По данным РФА, для смеси с $\tau_{\text{МА}} = 1$ мин, термообработка даже при 850°C в изученном временном интервале не позволяет получить монофазный продукт. Механоактивация смеси свыше 60 мин с последующей термообработкой при 750°C в течение 180 мин, либо при 800°C в течение 30 мин позволяет синтезировать пентатитанат лития, не содержащий рутила (рис. 5). При $t = 700^\circ\text{C}$ даже после

длительной выдержки монофазный продукт не образуется. Для монофазного продукта, полученного из механоактивированной в течение 60 мин смеси, при 800°C ($\tau_{\text{ИВ}} = 30$ мин) размер кристаллитов составляет 200 нм, что в 1,5 раз меньше по сравнению с размером кристаллитов в образце, полученном при изотермической выдержке 2 ч при 800°C в муфельной печи.

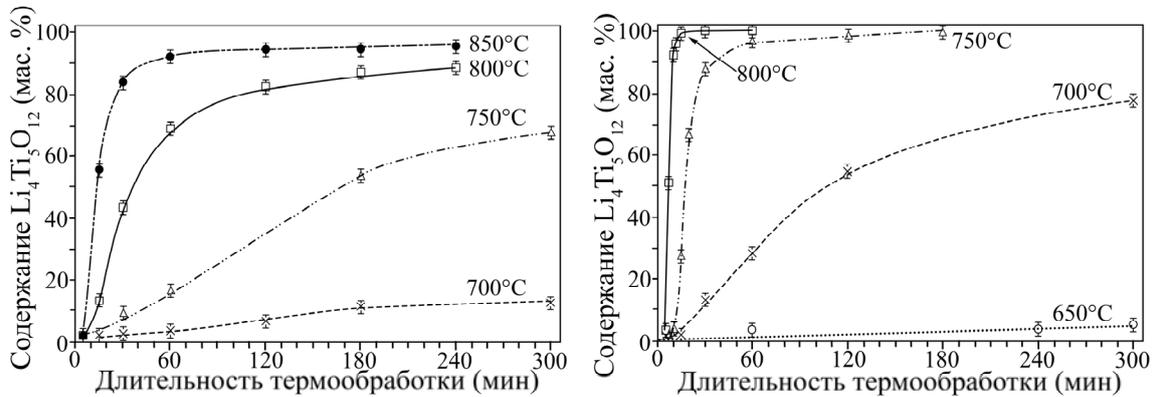


Рисунок 5. Влияние длительности термообработки смесей с $\tau_{\text{МА}} = 1$ мин (слева) и $\tau_{\text{МА}} = 60$ мин (справа) на содержание фазы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ при разной температуре

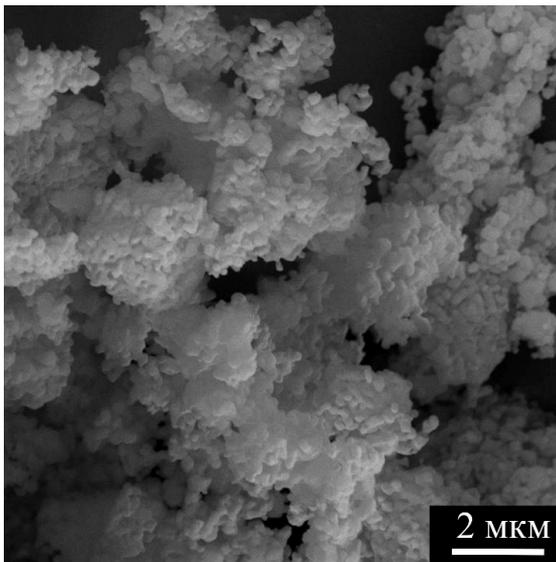


Рисунок 6. Морфология порошка $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

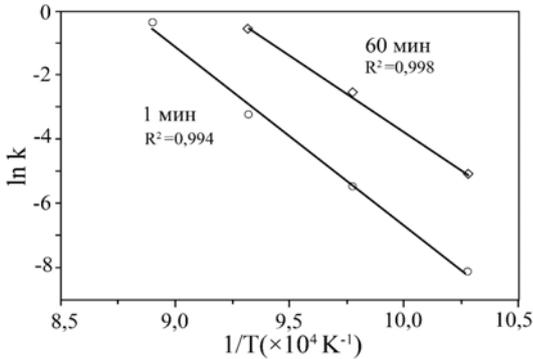
Размер кристаллитов, определенных по дифрактограммам, согласуется с результатами СЭМ порошка: средний размер частиц, слагающий агрегаты, составляет 205 ± 60 нм (рис. 6). Для определения механизма второй стадии процесса синтеза $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ была подобрана математическая модель (уравнение Джонсона – Мела – Авраами) наилучшим образом описывающая полученные экспериментальные данные (зависимость $g(\alpha)$ от времени близка к прямой линии и коэффициент детерминации R^2 близок к 1):

$$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/n} = k\tau \quad (3)$$

Значения $\ln k$ для обоих образцов линейно зависят от температуры, при этом величины k при одинаковой температуре для образца с $\tau_{\text{МА}} = 60$ мин в 15-25 раз выше, чем для образца с $\tau_{\text{МА}} = 1$ мин. Показатель n в уравнении Джонсона – Мела – Авраами уменьшается для смесей с $\tau_{\text{МА}} = 1$ и 60 мин с увеличением температуры с 0,68 до 0,23 и с 0,89 до 0,85 соответственно. Как правило, если значение кинетического параметра n меньше 2,5, реакция образования новой фазы лимитируется диффузией. Разница в дробных

значениях коэффициента n может быть связана с диффузионно-контролируемым ростом частиц или обусловлена различиями в распределении их по размерам и форме.

Значения энергии активации (E_a) второй стадии синтеза $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ для смесей после 1 и 60 мин механоактивации были оценены по уравнению 4:



$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (4)$$

Рисунок 7. Оценка энергии активации

Линейная зависимость в координатах $\ln k - 1/T$ представлена на рис. 7. Значения энергии активации, составили 463 ± 23 кДж/моль и 393 ± 20 кДж/моль для смесей после $\tau_{\text{МА}} = 1$ и 60 мин соответственно. Снижение величины энергии активации смеси с $\tau_{\text{МА}} = 60$ мин обусловлено, очевидно, образованием значительного количества дефектов в кристаллической решетке

компонентов смеси, способствующим зародышеобразованию и диффузии.

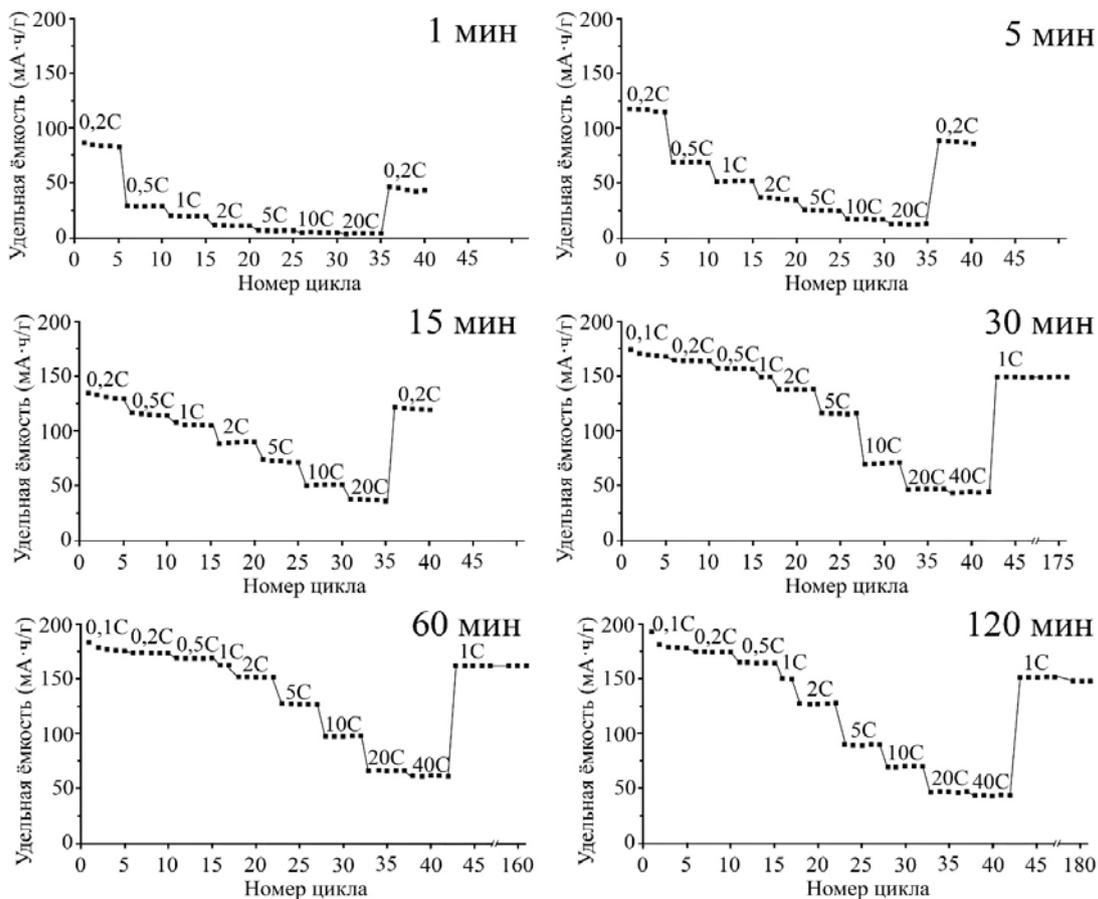


Рисунок 8. Зависимость удельной ёмкости образцов, синтезированных из механоактивированных в течение 1-120 мин смесей, от номера цикла при разной токовой нагрузке

По данным гальваностатического циклирования синтезированные образцы пентатитаната лития имеют характерное широкое плато при потенциале 1,5 В. Для всех образцов характерна высокая необратимая ёмкость на первых циклах. Кроме того, для образцов с $\tau_{MA} \geq 30$ мин смесей, наблюдается стабильная работа при циклировании различными токовыми нагрузками (рис. 8).

Так, изменение ёмкости образцов с $\tau_{MA} = 30$ и 60 мин при циклировании (1С) составило менее 0,1 % от первичного значения при заданной нагрузке после 161-175 циклов. Для образцов, синтезированных из механоактивированной смеси с $\tau_{MA} > 90$ мин стабильность снижается.

Анализ полученных данных свидетельствует о том, что увеличение τ_{MA} смеси карбоната лития и рутила до 60 мин способствует повышению ёмкости материала вследствие увеличения содержания фазы $Li_4Ti_5O_{12}$ и снижения содержания примесных фаз рутила и Li_2TiO_3 . Увеличение τ_{MA} свыше 60 мин приводит к образованию более жестких агрегатов частиц и снижению удельной поверхности порошков, из-за чего удельная ёмкость материала уменьшается. Наилучшими характеристиками обладал образец с $\tau_{MA} = 60$ мин: при 0,2С его удельная ёмкость была близка (99%) к теоретической, а при 1С составила 93% от теоретического значения. Кроме того, он продемонстрировал возможность циклирования при больших токовых нагрузках: его удельная ёмкость при 10С составила 98 мА·ч/г, а при 40С – 60 мА·ч/г.

Полученные данные свидетельствуют о стабильности структуры синтезированных материалов, а также о возможности их использования в качестве анодного материала литий-ионного аккумулятора для высокотокковых применений.

В четвертой главе представлены результаты экспериментов по синтезу порошков ПТЛ модифицированным глицин-нитратным методом и изучению их характеристик. На первом этапе исследовано влияние соотношения реагентов:

$$G/N = \frac{n(Gly)}{n(NO_3)} \quad (5)$$

(где $n(Gly)$ – количество глицина (моль); $n(NO_3)$ – суммарное количество NO_3^- в растворе (моль)) при отсутствии лимонной кислоты.

Исходными соединениями служили тетрабутилат титана (ТБТ) и карбонат лития, которые после гидролиза ТБТ растворяли в азотной кислоте ($Li : Ti = 0,8:1$). В полученный раствор добавляли глицин ($G/N = 0,2 \div 1,2$), раствор упаривали при 80°C до состояния геля, и помещали в нагретую до 500°C муфельную печь на 5 мин. С целью удаления соединений углерода, азота и формирования микроструктуры $Li_4Ti_5O_{12}$, «пепел» подвергали термообработке (550-800°C, $\tau_{ив} = 2$ ч).

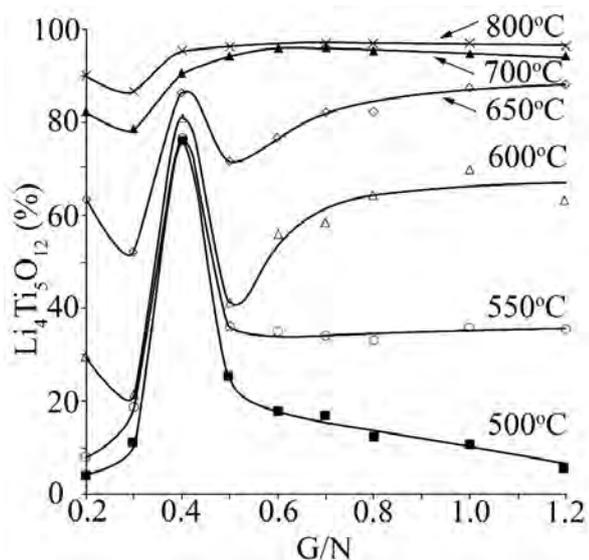


Рисунок 9. Влияние G/N и температуры термообработки прекурсоров на содержание в образцах фазы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

Было установлено, что соотношение G/N и температура термообработки оказывают значительное влияние на фазовый состав порошков (рис. 9). При соотношении реагентов $G/N = 0,4$ наблюдается экстремум, обусловленный формированием фазы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ в процессе горения вследствие разогрева системы до 600-650°C. При соотношении $G/N \geq 0,5$ и температуре $\geq 700^\circ\text{C}$ содержание $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ в порошке превышает 95%.

Оптимальным является соотношение реагентов $G/N \sim 0,7$, при котором содержание $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ достигает 97% ($t = 700^\circ\text{C}$) (в качестве примесных фаз в образце присутствуют рутил и Li_2TiO_3), удельная

поверхность – 5,3 м²/г, а размер кристаллитов фазы ПТЛ минимален (100 нм). При более высоких соотношениях реагентов G/N в выбранных условиях термообработки образцов в них наблюдается снижение содержания $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, а при увеличении температуры – рост кристаллитов.

В связи с тем, что при термообработке порошков в широком интервале температур не наблюдалось образование монофазного пентатитаната (из-за не гомогенности системы при упаривании раствора образуется белый осадок/гель полимеризованных соединений титана) представляло интерес модифицировать методику синтеза.

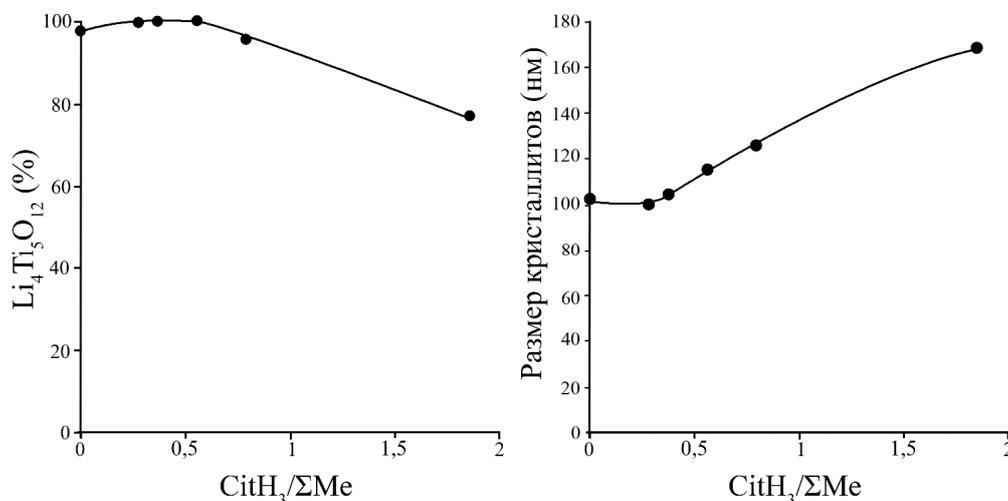


Рисунок 10. Влияние соотношения $\text{CitH}_3/\Sigma\text{Me}$ на содержание (слева) и размер кристаллитов (справа) фазы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

Добавка лимонной кислоты к раствору позволяет предотвратить выпадения титана в осадок и получить более гомогенные порошки. Поэтому к азотнокислomu раствору лития и титана ($G/N = 0,7$) добавляли лимонную кислоту в количестве $CitH_3/\Sigma Me = 0 \div 1,85$ (мольное соотношение лимонной кислоты к сумме катионов лития и титана). Термообработку полученного «пепла» проводили при $700^\circ C$ ($\tau_{ив} = 2$ ч).

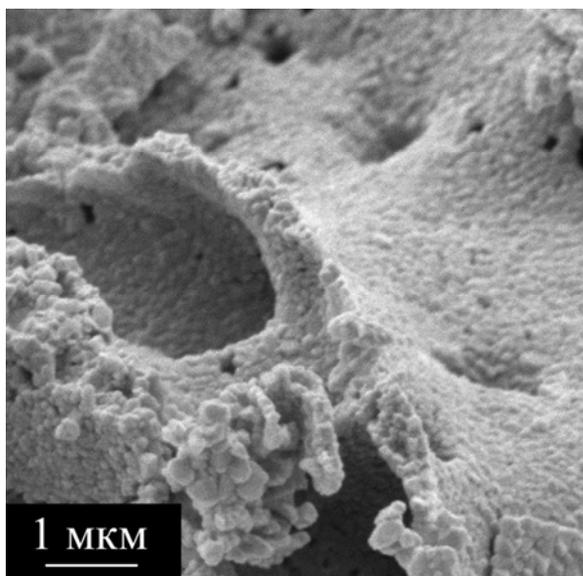


Рисунок 11. Морфология частиц образца, синтезированного модифицированным глицин-нитратным методом при $700^\circ C$

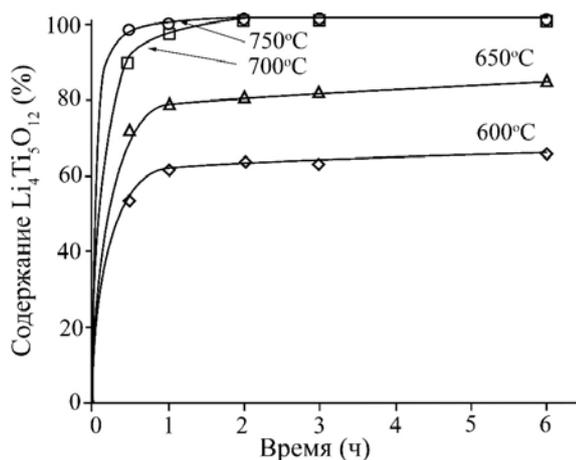


Рисунок 12. Влияние $\tau_{ив}$ при $600-750^\circ C$ на содержание фазы $Li_4Ti_5O_{12}$ в образцах

длительности изотермической выдержки при $600-750^\circ C$. Увеличение $\tau_{ив}$ с 0,5 до 1

Было установлено, что введение лимонной кислоты в азотнокислый раствор в соотношении $CitH_3/\Sigma Me > 0,28$ предотвращает выпадение титана в осадок. На дифрактограммах порошков, синтезированных при $CitH_3/\Sigma Me = 0,37-0,56$ отсутствуют примесные фазы рутила и Li_2TiO_3 . Увеличение содержания примесных фаз в образцах с соотношением $CitH_3/\Sigma Me$ свыше 0,56 происходит, по-видимому, из-за снижения при твердофазном взаимодействии скорости диффузии компонентов системы вследствие неполноты сгорания органических реагентов. Кроме того, при большем количестве лимонной кислоты наблюдается рост размера кристаллитов до 170 нм (рис. 10).

По данным электронной микроскопии образцы пентатитаната лития состоят из сферических частиц размером 100-150 нм (рис. 11). Порошки являются более рыхлыми, чем синтезированные в сопоставимых условиях без добавления лимонной кислоты. Их удельная поверхность составляет около $6 \text{ м}^2/\text{г}$.

Еще одним фактором, влияющим на характеристики порошков, является длительность изотермической выдержки. На рис. 12 представлена зависимость содержания фазы пентатитаната лития от

способствует повышению содержания фазы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ в порошках на 5-10%, дальнейшее повышение $\tau_{\text{ИВ}}$ не приводит к такому значительному росту содержания этой фазы. Максимальное содержание фазы пентатитаната лития наблюдалось в образцах после термообработки прекурсора при 700°C ($\tau_{\text{ИВ}} \geq 2$ ч) и 750°C ($\tau_{\text{ИВ}} \geq 0,5$ ч). После $\tau_{\text{ИВ}} = 2$ ч содержание фазы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ в этих образцах различается незначительно, поэтому предпочтителен выбор более низкой температуры синтеза – 700°C .

Согласно литературным данным допирование ПТЛ ионами металлов может способствовать улучшению электрохимических характеристик анодного материала. Синтез порошков ПТЛ с добавками Al^{3+} , La^{3+} , Mn^{4+} , Zr^{4+} осуществляли модифицированным глицин-нитратным методом в оптимальных условиях из расчета получения порошков состава $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Al}_x\text{O}_{12-0,5x}$, $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Mn}_x\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12+x}$ и $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Zr}_x\text{O}_{12}$, где $x = 0,025 \div 0,3$.

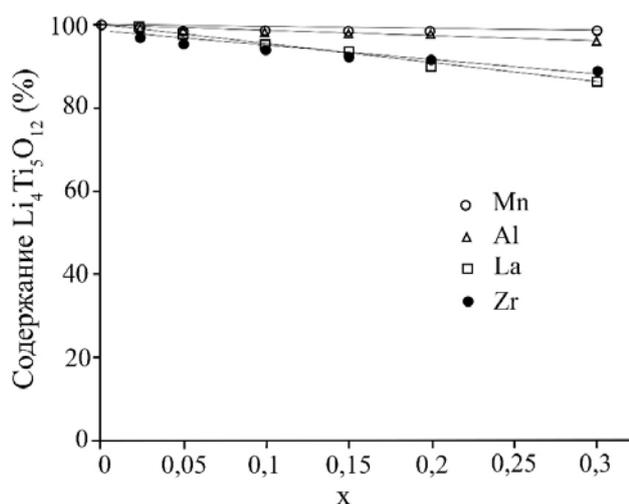


Рисунок 13. Влияние количества добавок на содержание фазы ПТЛ в синтезированных образцах

кристаллитов ПТЛ (65-75 нм при $x = 0,30$).

С увеличением количества введенной добавки в образцах, допированных Zr^{4+} и La^{3+} , параметры решетки ЛТО увеличиваются (на 0,05%), а в образцах, допированных Al^{3+} и Mn^{4+} , вследствие меньшего ионного радиуса, уменьшаются на 0,098 и 0,11%, что наряду с отсутствием посторонних фаз свидетельствует о допировании ими ПТЛ.

По данным гальваностатического циклирования синтезированные модифицированным глицин-нитратным методом образцы имели высокую начальную необратимую ёмкость, превышающую теоретическое значение. На рис. 14 представлена зависимость удельной ёмкости образцов, допированных ионами

Результаты обработки данных РФА свидетельствуют о том, (рис. 13), что при увеличении x с 0 до 0,3 добавки Mn^{4+} и Al^{3+} не оказывают значительного влияния на фазовый состав образцов, тогда как добавки Zr^{4+} и La^{3+} снижают содержание фазы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Вследствие больших ионных радиусов, чем титан и литий, Zr^{4+} и La^{3+} не могут встроиться в кристаллическую решетку $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ в значительном количестве, и поэтому образуют самостоятельные фазы $c\text{-ZrO}_2$ и $\text{Li}_{0,33}\text{La}_{0,557}\text{TiO}_3$. Образование этих фаз способствует ингибированию роста

металлов, от номера цикла при разной токовой нагрузке. Для сравнения приведены данные по монофазному образцу ПТЛ без допирования (линия).

Было установлено, что добавки циркония, алюминия и лантана снизили удельную ёмкость пентатитаната лития. В то же время образец состава $\text{Li}_4\text{Ti}_{4,975}\text{Mn}_{0,025}\text{O}_{12}$ продемонстрировал несколько более высокие характеристики, по сравнению с ПТЛ.

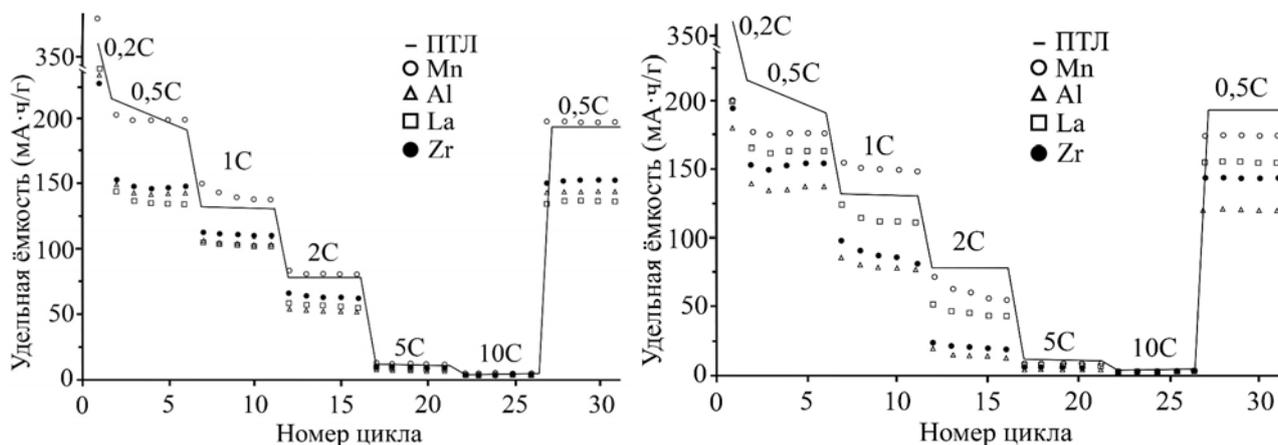


Рисунок 14. Зависимость удельной ёмкости образцов, допированных ионами металлов при $x = 0,025$ (слева) и $0,05$ (справа) от номера цикла при разной токовой нагрузке

Начальная необратимая ёмкость материала составила $380 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$ при $0,2\text{C}$. При $0,5\text{C}$ материал продемонстрировал стабильную работу и имел ёмкость $200 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$. Увеличение нагрузки приводит к снижению ёмкости до $145 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$ при 1C и до $78 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$ при 2C . Для увеличения ёмкости при нагрузке более 1C , согласно литературным данным, необходимо проводить модифицирование поверхности, чтобы только улучшить поверхностную проводимость материала электрода и контакт между ПТЛ и электролитом.

Заключение

1. Изучено влияние условий механо- и термообработки смеси карбоната лития и рутила на свойства порошков и характеристики синтезированного из них твердофазным методом анодного материала.

Показано, что разупорядочение кристаллической решетки карбоната лития происходит в течение первых 5 мин (размер кристаллитов уменьшается с 110 до 20 нм), а механоактивация сопровождается механолизом. Основное уменьшение размеров кристаллитов фазы рутила происходит после 30 мин (с 380 нм до 65 нм, и до 26 нм после 120 мин) при этом наблюдается значительное увеличение микронапряжений (ϵ) в решетке.

Установлены оптимальные условия механообработки в планетарной мельнице Pulverisette-5 ($\tau_{МА} = 60$ мин; $m_{ш}:m_{м} = 20:1$), обеспечивающие получение наноструктурированных слабоагрегированных порошков с $S_{уд} \sim 6,5$ м²/г.

Изучение кинетических закономерностей в диапазоне 650-850°C позволило подобрать математическую модель процесса и оценить энергию активации второй стадии твёрдофазного синтеза пентатитаната лития (393 кДж/моль).

Показано, что механоактивация смеси в воздушной среде в течение 60 мин обеспечивает снижение температуры начала твердофазной реакции на $\sim 230^\circ\text{C}$ и позволяет получить монофазный продукт (800°C) при кратковременной изотермической выдержке (≤ 2 ч). Полученный анодный материал демонстрирует стабильную работу при циклировании различными токовыми нагрузками (170 мА·ч/г при 0,5С и 98 мА·ч/г при 10С).

2. Изучено влияние условий синтеза (состав, соотношение реагентов, температура, длительность изотермической выдержки) пентатитаната лития модифицированным глицин-нитратным методом на характеристики порошков и анодного материала.

Показано, что добавка лимонной кислоты в нитратный раствор ($\text{CitH}_3/\Sigma\text{Me} > 0,28$) предотвращает выпадение титана в осадок. Найдены оптимальные условия синтеза монофазного порошка пентатитаната лития с размером кристаллитов ~ 120 нм и $S_{уд} = 6$ м²/г ($G/N = 0,7$, $\text{CitH}_3/\Sigma\text{Me} = 0,37-0,56$, $t = 700^\circ\text{C}$, $\tau_{ив} = 2$ ч).

Показано, что цирконий и лантан практически не встраиваются в решетку пентатитаната лития при 700°C и образуют самостоятельные фазы $c\text{-ZrO}_2$ и $\text{Li}_{0,33}\text{La}_{0,557}\text{TiO}_3$, тогда как алюминий и марганец образуют соединения состава $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Al}_x\text{O}_{12-0,5x}$, $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Mn}_x\text{O}_{12}$, где $x = 0,025 \div 0,3$.

Установлено, что наибольшей удельной ёмкостью обладают монофазные (не содержащие TiO_2 или Li_2TiO_3) порошки. Введение в состав пентатитаната лития ионов циркония, алюминия и лантана снижают электрохимические свойства материала. Наибольшей удельной ёмкостью (200 мА·ч/г при 0,5С) обладал образец состава $\text{Li}_4\text{Ti}_{4,975}\text{Mn}_{0,025}\text{O}_{12}$.

Список опубликованных работ по теме диссертации

1. Alexander V.Zhukov, Svetlana V.Chizhevskaya, Aleksei O.Merkushkin and Ye **Ко Ко Нтун**. Kinetic analysis of the second stage of the solid-phase synthesis of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ from a mechanically activated mixture of rutile and lithium carbonate // Solid State Ionics. 2020. V. 357. № 115440. P. 1-10. (Web of Science, Scopus)

2. Жуков А.В., Чижевская С.В., Стюф Э.А., **Йе Ко Ко Хтун**. Синтез наноструктурированного порошка $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ глицин-нитратным и модифицированным

глицин-нитратным методами // Неорганические материалы. 2020. Т. 56. № 8. С. 865-872. (Web of Science, Scopus)

3. Жуков А.В., Чижевская С.В., **Йе Ко Ко Хтун**, Кузьмина А.А. Интенсификация твердофазного синтеза пентатитаната лития // Химическая промышленность сегодня. 2021. № 4. С. 52-57. (Chemical Abstracts).

4. **Йе Ко Ко Хтун**, Жуков А.В., Чижевская С.В. Влияние механоактивации компонентов на твердофазный синтез $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ // Сб. тезисов докладов по материалам XXIII Всероссийской конф. молодых ученых-химиков (Нижний Новгород, 21-23 апреля 2020). Нижний Новгород: Изд-во ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 2020. С. 495.

5. **Йе Ко Ко Хтун**, Демина А.Ю., Жуков А.В., Чижевская С.В. Влияние механоактивации смеси компонентов на характеристики $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, синтезированного твердофазным методом // Сб. тезисов докладов по материалам XXI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 110-летию со дня рождения профессора А.Г. Стромберга (Томск, 21-24 сентября 2020). Томск: Изд-во ФГАОУ ВО НИ ТПУ, 2020. С. 431-432.

6. Стюф Э.А., **Йе Ко Ко Хтун**, Жуков А.В., Вавилов С.В., Чижевская С.В. Влияние легирующих добавок на характеристики порошков пентатитаната лития, синтезированных модифицированным глицин-нитратным методом // Успехи в химии и химической технологии. 2020. Т. XXXIV. № 9. С. 55-57.

7. Жуков А.В., **Йе Ко Ко Хтун**, Стюф Э.А., Чижевская С.В. Влияние фазового состава синтезированных порошков $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ на удельную ёмкость литий-ионных аккумуляторов // Сб. научных трудов по материалам Междунар. науч.-техн. конф. Минск. БГТУ. 2021. С. 373-376.

8. **Йе Ко Ко Хтун**, Жуков А.В., Чижевская С.В. Влияние механоактивации смеси карбоната лития и рутила на синтез $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ // Сб. тезисов докладов по материалам XXII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 110-летию со дня рождения профессора А.Г. Стромберга. (Томск, 17-20 мая 2021). Томск: Изд-во ФГАОУ ВО НИ ТПУ, 2021. С. 337-338.

9. **Йе Ко Ко Хтун**, Жуков А.В., Чижевская С.В. Влияние механической активации смеси карбоната лития и рутила на свойства порошков пентатитаната лития // Успехи в химии и химической технологии. 2021. Т. XXXV. № 9. С. 115-117.

10. **Йе Ко Ко Хтун**, А.В. Жуков, С.В. Чижевская. Применение механоактивации для синтеза анодного материала литий-ионных батарей // Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение РедМет-2021 (9-10 декабря 2021, Москва). С. 184.