

# Lithium Titanium Phosphate as Cathode, Anode and Electrolyte for Lithium Rechargeable Batteries

N. V. KOSOVA, D. I. OSINTSEV, N. F. UVAROV and E. T. DEVYATKINA

УДК 541.136+546.34+541.18.053

## Титанофосфат лития в качестве катода, анода и электролита для литиевых аккумуляторов

Н. В. КОСОВА, Д. И. ОСИНЦЕВ, Н. Ф. УВАРОВ, Е. Т. ДЕВЯТКИНА

Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН,  
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128 (Россия)

E-mail: kosova@solid.nsc.ru

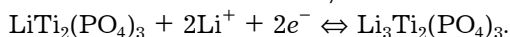
### Аннотация

Исследованы электрохимические свойства и ионная проводимость  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  (пр. гр. *R-3c*), синтезированного с применением метода механической активации (МА). Установлено, что МА снижает температуру и уменьшает время синтеза, способствуя получению более однородных по фазовому составу продуктов. Циклируемость образцов изучена с помощью гальваностатической установки в электрохимической ячейке  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  (С)/ $\text{LiPF}_6$  + ЭК + ДМК/Li. Установлено, что в области значений 2.0–3.5 В емкость образцов, полученных с применением МА, примерно на 20 % выше емкости керамических. Обнаружена обратимая циклируемость  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ , а также  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  и  $\text{KTi}_2(\text{PO}_4)_3$  в области 0.2–1.5 В, что, вероятно, связано с изменением химического состава электрода в результате необратимых окислительно-восстановительных процессов с участием  $\text{PO}_4$ -групп. Показано, что за счет уменьшения сопротивления границ зерен проводимость  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  и  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ , полученных с применением МА, на 2–3 порядка превосходит проводимость керамических образцов.

### ВВЕДЕНИЕ

В последние несколько лет вслед за пионерскими работами Пади [1] началась разработка нового поколения катодных материалов для литиевых аккумуляторов, основанная на использовании фосфатов *3d*-металлов с каркасной структурой, способных обратимо внедрять/экстрагировать ионы лития. Эти материалы отличаются от соответствующих оксидов относительно высокой литий-ионной проводимостью и повышенным рабочим напряжением, что вызвано индуктивным эффектом фосфатных групп, который уменьшает ковалентность связи  $\text{Me}-\text{O}$  и тем самым понижает потенциал пары  $\text{Me}^n/\text{Me}^{n-1}$  по отношению к  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ . Большое внимание уделяется недорогим и нетоксичным фосфатам железа со структурами оливина  $\text{LiFePO}_4$  и насикона  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ , имеющим высокие потенциалы разряда (3.4 и 2.8 В соответственно).

Ромбоэдрический  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  (пр. гр. *R-3c*) может обратимо внедрять до двух ионов лития, что сопровождается процессом окисления-восстановления  $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ :



Рабочее напряжение  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  составляет 2.48 В по сравнению с 2.8 В для  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ , однако теоретическая удельная емкость первого выше, поскольку титан обладает меньшей атомной массой, чем железо: 138 вместо 128 мА · ч/г. Первая информация о катодных свойствах  $\text{Li}(\text{Na})_{1-x}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  опубликована в работе [2]. Однако ввиду низкой электронной проводимости практическая емкость этих соединений оказалась существенно ниже теоретической, и они были признаны непригодными для использования в качестве катодных материалов. В последние годы был разработан способ нанесения на поверхность их частиц прочного углеродного покрытия в качестве электрон-проводящей добав-

ки, что разрешило данную проблему и позволило использовать  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  при больших плотностях тока. По данным авторов [3], при разряде механохимически приготовленных композитов  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  с углеродом может быть достигнута практически полная теоретическая емкость при относительно низкой поляризации.

Каркас структуры  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  образован сопрягающимися по вершинам тетраэдрами  $\text{PO}_4$  и октаэдрами  $\text{TiO}_6$  [4]. Каждый тетраэдр  $\text{PO}_4$  соединен с четырьмя октаэдрами  $\text{TiO}_6$ , а каждый октаэдр  $\text{TiO}_6$  – с шестью тетраэдрами  $\text{PO}_4$ , образуя фрагменты (так называемые фонарики) вдоль оси *c*. Ионы лития распределены по позициям  $M_1$  (6b) и  $M_2$  (18e), однако предпочтение отдается позициям  $M_1$ , окруженным шестью атомами кислорода и находящимся в центре инверсии. Повышение температуры активизирует движение между позициями  $M_1$  и  $M_2$ , координированными восьмью атомами кислорода. Ранее считалось, что добавочный литий внедряется в позиции  $M_2$ , а позиции  $M_1$  постепенно освобождаются. Однако недавно методом ЯМР установлено, что образующийся  $\text{Li}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  относится к пр.гр. *R-3*, а ионы лития в нем занимают две схожие тетраэдрические позиции –  $M_3'$  и  $M_3''$  в соотношении 2/3 : 1/3 [5].

Титанофосфат лития обладает относительно высокой ионной проводимостью, величина которой существенно зависит от примесей и метода приготовления. Это позволяет рассматривать данное соединение не только в качестве катодного материала, но и перспективного электролита для неорганических твердотельных литиевых аккумуляторов. Согласно данным [6–13],  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ , полученный традиционным керамическим методом, обладает объемной проводимостью, равной  $(2-3) \cdot 10^{-3}$  См/см при 298 К; однако проводимость на постоянном токе, определяемая сопротивлением на границах зерен, составляет всего  $\sim 10^{-8} - 10^{-7}$  См/см из-за высокой пористости и плохой спекаемости керамики. Использование легкоплавких и стеклообразных добавок, способствующих спеканию, а также специальных методов синтеза (например, *spark plasma*) позволяет увеличить это значение до  $10^{-6} - 10^{-5}$  См/см. Эффективное значение энергии активации проводимости составляет 0.3–0.4 эВ. Авторы [7, 8] впервые по-

казали, что частичное замещение  $\text{Ti}^{4+}$  на  $\text{Al}^{3+}$  приводит к наиболее существенному (почти на 3 порядка) увеличению ионной проводимости  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  по сравнению с недопированным  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ . Синтез проводился путем многократного нагревания смеси в течение десятков часов с промежуточным перетирированием. Несмотря на увеличение концентрации подвижных носителей (ионов лития) в результате замещения  $\text{Ti}^{4+} \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + \text{Li}^+$  и возможности осуществления процесса переноса с участием этих ионов по иному механизму (из-за большей занятости восьмикоординированных позиций Li), объемная проводимость не менялась. Рост проводимости был обусловлен уменьшением межзеренного сопротивления в результате увеличения плотности допированных таблеток при спекании. Показано, что на величину проводимости также оказывают влияние примесные фазы ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiP}_2\text{O}_7$  и  $\text{AlPO}_4$ ), образующиеся в результате частичного перехода лития в газовую фазу при синтезе и спекании.

Известно, что предварительная механическая активация (МА) смеси реагентов способствует понижению температуры синтеза соединений, повышая их дисперсность и однородность фазового состава. В работах [14, 15] показано, что механохимически полученные катодные материалы в ряде случаев обладают улучшенными электрохимическими характеристиками. Цель данной работы – исследование влияния МА на стадии синтеза на проводимость и циклируемость  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  и  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Титанофосфат лития получали твердофазным синтезом из активированных и неактивированных смесей исходных реагентов  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  квалификации «ч.д.а.». Исходную смесь, взятую в стехиометрическом соотношении, предварительно нагревали при 400 °С для удаления аммиака и воды, затем активировали на центробежно-планетарной мельнице ЭИ-2×150 с барабанами и шарами из титана в течение 5 мин на воздухе. Отжиг активированных и неактивированных смесей проводили при 800–1000 °С в те-

чение 4 ч. Для синтеза Al-замещенного  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  в исходную смесь вводили стехиометрическое количество гидрата  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Для соблюдения электронейтральности общее содержание лития увеличивали до состава  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ .

Образцы исследовали методами рентгенофазового анализа (РФА), инфракрасной спектроскопии (ИКС), комплексного импеданса и хронопотенциометрии. Порошковые дифрактограммы получали на дифрактометре ДРОН-3.0 ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение), ИК-спектры – на FTIR спектрометре Specord-75 фирмы Bruker в диапазоне  $200\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ . Проводимость образцов измеряли на переменном токе с помощью импедансметра НР-4284А в диапазоне частот  $20\text{ Гц--}1\text{ МГц}$  на таблетках с серебряными электродами. Перед измерением таблетки, спрессованные при  $\sim 0.7\text{ ГПа}$ , спекали при температуре, соответствующей температуре синтеза. Циклируемость образцов изучали с помощью гальваностатической установки в электрохимической ячейке  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{LiPF}_6 + \text{ЭК} + \text{ДМК}/\text{Li}$  при скорости заряда-разряда  $\text{С}/20$ . Для увеличения электронной проводимости к материалу катода добавляли ацетиленовую сажу в количестве 20 %.

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ**

Субсолидусная диаграмма состояния системы  $\text{Li}_2\text{O--TiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5$  приведена на рис. 1. В системе возможно образование двух тройных соединений –  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  и  $\text{LiTiPO}_3$ . По дан-

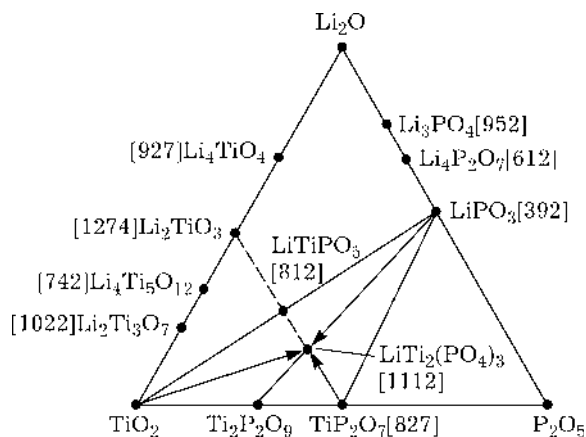


Рис. 1. Субсолидусная диаграмма состояний системы  $\text{Li}_2\text{O--TiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5$ . В квадратных скобках указаны температуры плавления,  $^\circ\text{C}$ .

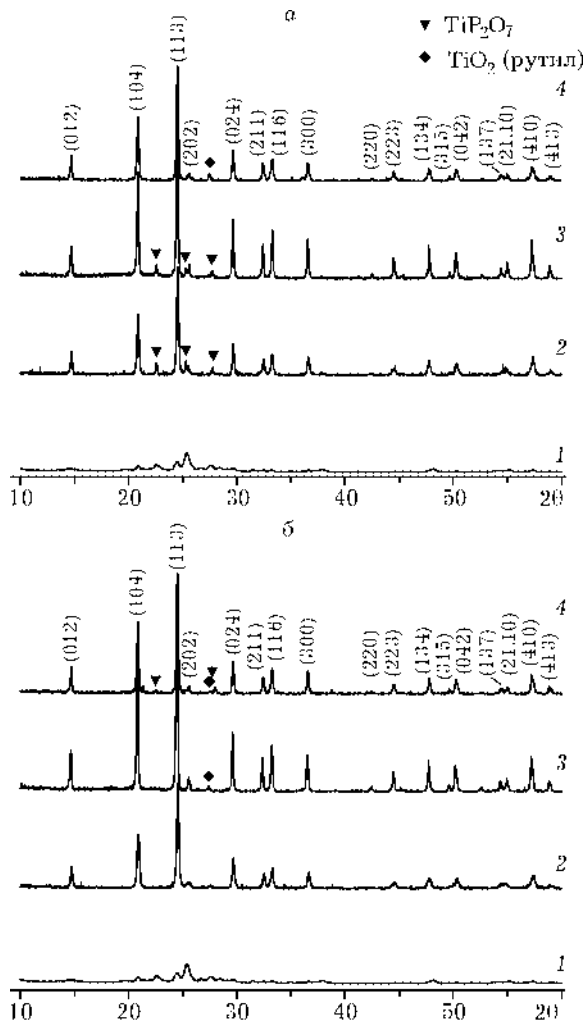


Рис. 2. Рентгенограммы  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ , полученного при нагревании неактивированных (а) и активированных (б) смесей реагентов до температур,  $^\circ\text{C}$ : 400 (1), 800 (2), 900 (3), 1000 (4); 1 –  $\text{TiP}_2\text{O}_7$ , 2 –  $\text{TiO}_2$  (рутил); индексы относятся к  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ .

ным [6–13], как чистый, так и допированный  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ , образуется при длительном многостадийном нагревании смеси соответствующих реагентов. Конечная температура образования составляет  $900\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$ . С увеличением температуры и длительности синтеза, с одной стороны, растет степень взаимодействия исходных реагентов, а с другой – осуществляется процесс термического разложения  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  в результате частичного перехода  $\text{Li}_2\text{O}$  в газовую фазу (при  $T > 800\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $2\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3 \rightarrow \text{Li}_2\text{O}\uparrow + \text{TiO}_2 + 3\text{TiP}_2\text{O}_7$ . Проведенные исследования показали, что синтез  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  в предварительно активированных смесях завершается при более низ-

ТАБЛИЦА 1

Рассчитанные параметры решетки образцов

$T_{\text{синт}}$ °С	Исходный		Механически активированный	
	$a \pm \Delta a$ , нм	$c \pm \Delta c$ , нм	$a \pm \Delta a$ , нм	$c \pm \Delta c$ , нм
	<i>LiTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub></i>			
800	0.8496 ± 0.0006	2.087 ± 0.004	0.8502 ± 0.0004	2.095 ± 0.003
900	0.8513 ± 0.0001	2.085 ± 0.001	0.8512 ± 0.0002	2.085 ± 0.001
1000	0.8501 ± 0.0003	2.086 ± 0.002	0.8499 ± 0.0003	2.082 ± 0.002
	<i>Li<sub>1.3</sub>Al<sub>0.3</sub>Ti<sub>1.7</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub></i>			
800	0.8490 ± 0.0004	2.085 ± 0.003	0.8485 ± 0.0005	2.085 ± 0.004
900	0.8505 ± 0.0003	2.084 ± 0.002	0.8492 ± 0.0003	2.079 ± 0.002
1000	0.8499 ± 0.0004	2.083 ± 0.003	0.8499 ± 0.0003	2.082 ± 0.002

кой (до 800 °С) температуре по сравнению с неактивированными и приводит к получению более однородного по фазовому составу продукта при данной температуре (рис. 2). В недопированных продуктах, полученных из неактивированных смесей, в качестве примесных фаз присутствуют  $\text{TiP}_2\text{O}_7$  и рутил  $\text{TiO}_2$ , а в Al-замещенном  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3 - \text{AlPO}_4$ .

Параметры элементарной ячейки образцов  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  и  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ , синтезированных при различных температурах  $T_{\text{синт}}$  из активированных и неактивированных смесей, приведены в табл. 1. Согласно данным работ [9, 13], параметры  $a$  и  $c$  для  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  составляют 0.85129 и 2.0878 нм соответственно, для  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3 - 0.850$  и 2.082 нм соответственно. Введение Al лишь незначительно уменьшает значения параметров, что корре-

лирует с радиусами ионов:  $R_{\text{Al}^{3+}} = 0.0535$  нм,  $R_{\text{Ti}^{4+}} = 0.0605$  нм. Из данных табл. 1 следует, что МА не оказывает существенного влияния на параметры ячейки  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  и  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ . Наиболее близки к литературным данным параметры ячейки образцов, приготовленных при 900 °С.

ИК-спектры образцов чистого и Al-замещенного  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ , полученных после нагревания активированных и неактивированных смесей при температуре 900 °С, приведены на рис. 3. На всех наблюдаемых спектрах можно выделить 4 группы колебаний: в области 270–300, 300–550, 550–700 и 800–1200  $\text{см}^{-1}$ . Основной вклад в интенсивность ИК-полос вносят колебания  $\text{PO}_4$ -групп. Согласно фактор-групповому анализу, изолированный анион  $\text{PO}_4^{3-}$  с точечной группой симметрии  $T_d$  имеет 4 моды: одну  $A_1$   $\{v_1; v_s(\text{PO}_4)\}$ , одну  $E$   $\{v_2; \delta_s(\text{PO}_4)\}$  и две  $F_2$   $\{v_{3,4}; v_{as}(\text{PO}_4)$  и  $\delta_{as}(\text{PO}_4)\}$ . Все моды являются разрешенными в КР и только  $v_3$  и  $v_4$  – в ИК. Авторы [16], исследовавшие  $\text{Mn}_{0.5+x}\text{Ti}_{2-2x}\text{Cr}_{2x}(\text{PO}_4)_3$  с пр.гр. R-3с, наблюдали ИК-колебания  $\text{PO}_4$ -групп в областях 370–400, 550–650 и 900–1150  $\text{см}^{-1}$ . Аналогичные колебания  $\text{PO}_4$ -групп наблюдали также авторы [17] при изучении цирконофосфатов аммония со структурой насикона. В интенсивность поглощения в области 320–550 и 550–650  $\text{см}^{-1}$  вносят вклад и валентные колебания  $\text{TiO}_6$ -групп.

При замещении части  $\text{Ti}^{4+}$  на  $\text{Al}^{3+}$  положение всех описанных полос практически не меняется, однако наблюдается уширение полос колебаний в области 300–550 и 800–1200  $\text{см}^{-1}$ . Высокочастотные полосы на спектрах  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  имеют более сложную

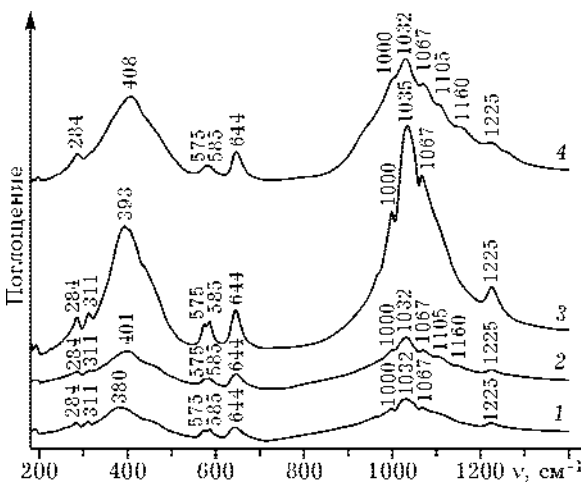


Рис. 3. ИК-спектры  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  (1, 3) и  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  (2, 4), полученных из неактивированных (1, 2) и активированных (3, 4) смесей.  $T_{\text{синт}} = 900$  °С.

форму, что свидетельствует о некотором искажении или неэквивалентности колебаний различных  $\text{PO}_4^{3-}$ -групп вследствие вхождения в структуру ионов  $\text{Al}^{3+}$ . Это подтверждается данными  $^{31}\text{P}$  ЯМР-спектроскопии [9], согласно которым характерная для ортофосфатов узкая полоса при  $-28$  ppm становится более широкой и асимметричной при частичном замещении титана алюминием.

Несмотря на отсутствие существенных различий в спектрах образцов, приготовленных с применением МА и без нее, обращает на себя внимание тот факт, что интенсивность полос колебаний в активированных образцах существенно выше.

Результаты исследования ионной проводимости образцов, синтезированных при 800, 900 и 1000 °С, приведены на рис. 4, 5 и в табл. 2. Видно, что для всех температур синтеза проводимость образцов, приготовленных с применением МА, существенно (на 2–3 порядка) выше, чем керамических<sup>1</sup>, а энергия активации проводимости ниже<sup>2</sup>. Проводимость алюминийзамещенных образцов на 1–2 порядка больше, чем незамещенных. Максимальная проводимость наблюдается у образцов, синтезированных при 900 °С, для которых удалось разделить вклады объемной проводимости ( $\sigma_{\text{hf}}$ ) и сопротивления границ зерен ( $\sigma_{\text{dc}}$ ). Оказалось, что объемная проводимость образцов, полученных с применением МА, практически не меняется или даже незначительно падает в случае недопированного

<sup>1</sup>Для керамически синтезированных в данной работе образцов наблюдаемые значения проводимости оказались ниже описанных в литературе, что связано с существенным сокращением времени отжига (одноразовый нагрев в течение 4 ч вместо многоразовых нагреваний в течение десятков часов).

<sup>2</sup>Для расчета энергии активации  $E_a$  проводимости сначала с помощью анализа годографов импеданса при каждой температуре определяли значения параметров эквивалентной схемы, учитывающей последовательное соединение сопротивлений границ зерен  $R_{\text{gb}}$  и объема материала ( $R_b = 1/s \cdot L/s$ , где  $L$  и  $s$  – толщина и площадь электрода соответственно). Температурные зависимости сопротивления границ зерен и объемной проводимости описывались аррениусовскими кривыми, поэтому значения  $E_a$  определяли методом минимизации среднеквадратичного отклонения расчетных данных от экспериментальных значений проводимости в широкой области температур. Точность определения  $E_a$  составила  $\pm 0.02$  эВ для сопротивления границ зерен и  $\pm 0.03$  эВ для объемной проводимости.

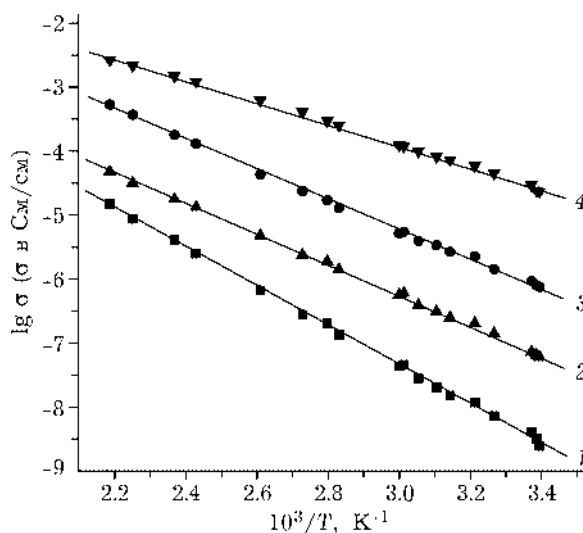


Рис. 4. Аррениусовские зависимости проводимости на постоянном токе в области температур 20–200 °С для образцов  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  (1, 3) и  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  (2, 4), полученных из неактивированных (1, 2) и активированных (3, 4) смесей.  $T_{\text{синт}} = 800$  °С.

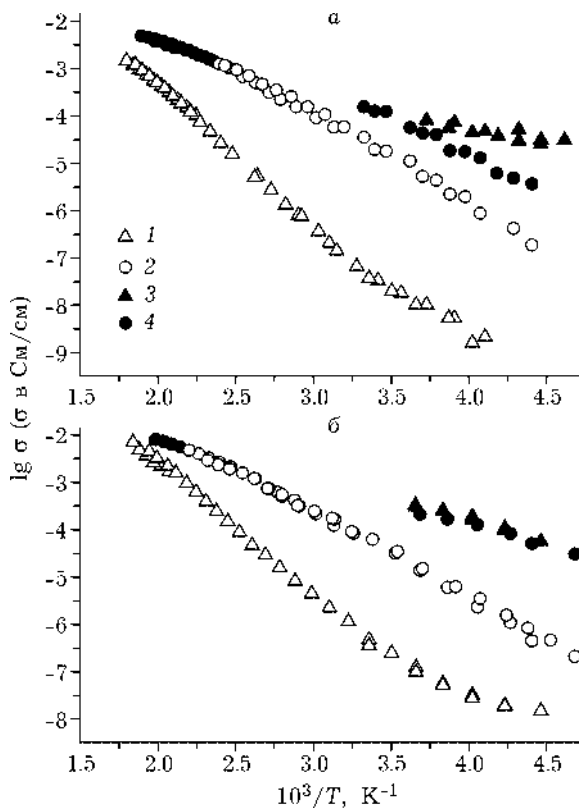


Рис. 5. Аррениусовские зависимости проводимости в области температур  $-60 \dots +300$  °С для образцов  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  (а) и  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  (б), полученных из неактивированных (1, 3) и активированных (2, 4) смесей ( $T_{\text{синт}} = 900$  °С): 1, 2 – проводимость на постоянном токе, обусловленная сопротивлением межзеренных границ; 3, 4 – объемная проводимость.

ТАБЛИЦА 2

Ионная проводимость и энергия активации синтезированных образцов

Образец	$T_{\text{синт}}$ , °C	МА	$\sigma_{\text{dc}}$ (25 °C),	$E_{\text{a dc}}$ , эВ	$\sigma_{\text{hf}}$ (25 °C),	$E_{\text{a hf}}$ , эВ
			См/см		См/см	
$\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$	800	–	$3.2 \cdot 10^{-9}$	0.64 (20–185 °C)	–	–
		+	$8.1 \cdot 10^{-7}$	0.50 (20–185 °C)	–	–
	900	–	$3.6 \cdot 10^{-8}$	0.68 (25–180 °C)	$1.1 \cdot 10^{-4*}$	0.20 (–55...0 °C)
		+	$2.0 \cdot 10^{-5}$	0.44 (–45...+145 °C)	$1.3 \cdot 10^{-4}$	0.27 (–45...+30 °C)
	1000	–	$1.9 \cdot 10^{-8}$	0.58 (0–225 °C)	–	–
		+	$5.1 \cdot 10^{-7}$	0.49 (–45...+225 °C)	$2.5 \cdot 10^{-5}$	0.30 (–55...+40 °C)
$\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$	800	–	$6.0 \cdot 10^{-8}$	0.49 (20–185 °C)	–	–
		+	$2.4 \cdot 10^{-5}$	0.36 (20–185 °C)	–	–
	900	–	$3.4 \cdot 10^{-7}$	0.61 (20–185 °C)	$6.3 \cdot 10^{-4*}$	0.23 (–50...0 °C)
		+	$6.2 \cdot 10^{-5}$	0.40 (–60...+180 °C)	$4.6 \cdot 10^{-4*}$	0.22 (–60...0 °C)
	1000	–	$1.4 \cdot 10^{-6}$	0.57 (–5...+170 °C)	$4.5 \cdot 10^{-4}$	0.14 (–20...+100 °C)
		+	$2.0 \cdot 10^{-7}$	0.75 (60–170 °C)	$4.6 \cdot 10^{-4}$	0.13(–20...+100 °C)
			0.13 (–20...+30 °C)			

\*Данные, полученные экстраполяцией.

$\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ . Замещение лишь слегка влияет, а МА практически не влияет на величину энергии активации объемной проводимости. Увеличение ионной проводимости образцов происходит только за счет уменьшения сопротивления границ зерен. Это может быть обусловлено, на наш взгляд, несколькими причинами, в том числе уменьшением концентрации диэлектрических примесей в поверхностном слое (о чем свидетельствуют данные РФА); увеличением количества контактов между частицами благодаря улучшенному спеканию частиц, полученных с использованием МА; увеличением концентрации и ускорением диффузии ионов лития в приповерхностном слое за счет увеличения вакансионного разупорядочения (что наблюдалось для высокодисперсных литиевых проводников [19]). Данный вопрос требует дальнейшего исследования. Следует отметить, что пикнометрическая плотность образцов, приготовленных с использованием МА, оказалась несколько ниже, чем для керамических, что косвенно указывает на наличие внутренних пор, которые тем не менее не препятствуют транспорту ионов лития.

Отклонение экспериментальной аррениусовской зависимости от линейности (см. рис. 5) вызвано тем, что при высоких температурах сопротивление границ зерен сравнимо с

объемным сопротивлением образца. В области низких температур снижение энергии активации, по-видимому, объясняется наличием примесей на границах зерен, облегчающих перенос ионов лития через межфазный контакт.

Таким образом, с помощью МА удалось достичь значений проводимости на постоянном токе при комнатной температуре для  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  и  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ , равных  $2.0 \cdot 10^{-5}$  и  $6.2 \cdot 10^{-5}$  См/см соответственно. Интересно, что МА в большей степени способствует увеличению проводимости недопированного  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ . Столь высокие значения для  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  получены авторами [10] при использовании плазменно-искрового метода.

На рис. 6 приведены первые разрядные кривые  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  в интервале 3.5–2.0 В. Напряжение разряда составило ~2.47 В, как для активированного, так и для неактивированного образца, что коррелирует с литературными данными [3]. Наличие плато указывает на двухфазный механизм внедрения ионов лития и обусловлено образованием новой фазы  $\text{Li}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ . Практическая удельная емкость образца, полученного без применения МА, оказалась равной 87 мА · ч/г на первом цикле. Использование при синтезе МА привело к ее увеличению на ~20% (105 мА · ч/г), что, на наш взгляд, связано с уменьшением размеров час-

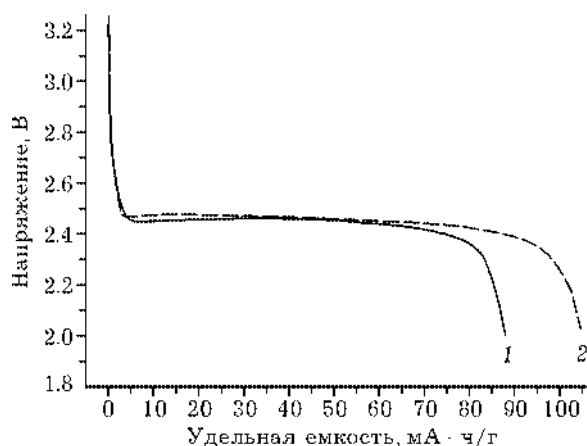


Рис. 6. Первые разрядные кривые  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ , полученного из неактивированной (1) и активированной (2) смесей в диапазоне 2.0–3.5 В.  $j \sim 0.1 \text{ мА/см}^2$ .

тиц и, следовательно, более полным использованием объема активного материала катода.

Проведенные сравнительные исследования циклирования  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  и  $\text{KTi}_2(\text{PO}_4)_3$  показали, что наибольшей емкостью обладает литиевый фосфат. Для  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  разрядное плато наблюдалось при более низком, чем для  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ , потенциале (~2.4 В), а удельная емкость на первом цикле составила  $70 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$ . На разрядной кривой  $\text{KTi}_2(\text{PO}_4)_3$  вместо плато наблюдалось плавное падение напряжения, что, как правило, указывает на образование твердых растворов при внедрении ионов лития.

Глубокий разряд (до 0.2 В)  $\text{MeTi}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ) выявил способность внедрения в материал катода более двух дополнительных ионов лития, что уже не может быть объяснено только восстановлением  $\text{Ti}^{4+}$  до  $\text{Ti}^{3+}$ . Так, на первом цикле для всех образцов разрядная емкость составила  $>250 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$ , что более чем вдвое выше теоретической. Для Li-образца наблюдалось наличие пологого участка разрядной кривой при 0.7–0.9 В. Для всех  $\text{MeTi}_2(\text{PO}_4)_3$  установлена обратимость процесса внедрения–экстракции ионов лития в низковольтном диапазоне 0.2–1.5 В (рис. 7), характерном для анодных материалов. В то же время наблюдалось существенное ухудшение последующего циклирования в высоковольтном диапазоне (выше 1.5 В), что говорит о необратимых изменениях, происходящих с материалом катода.

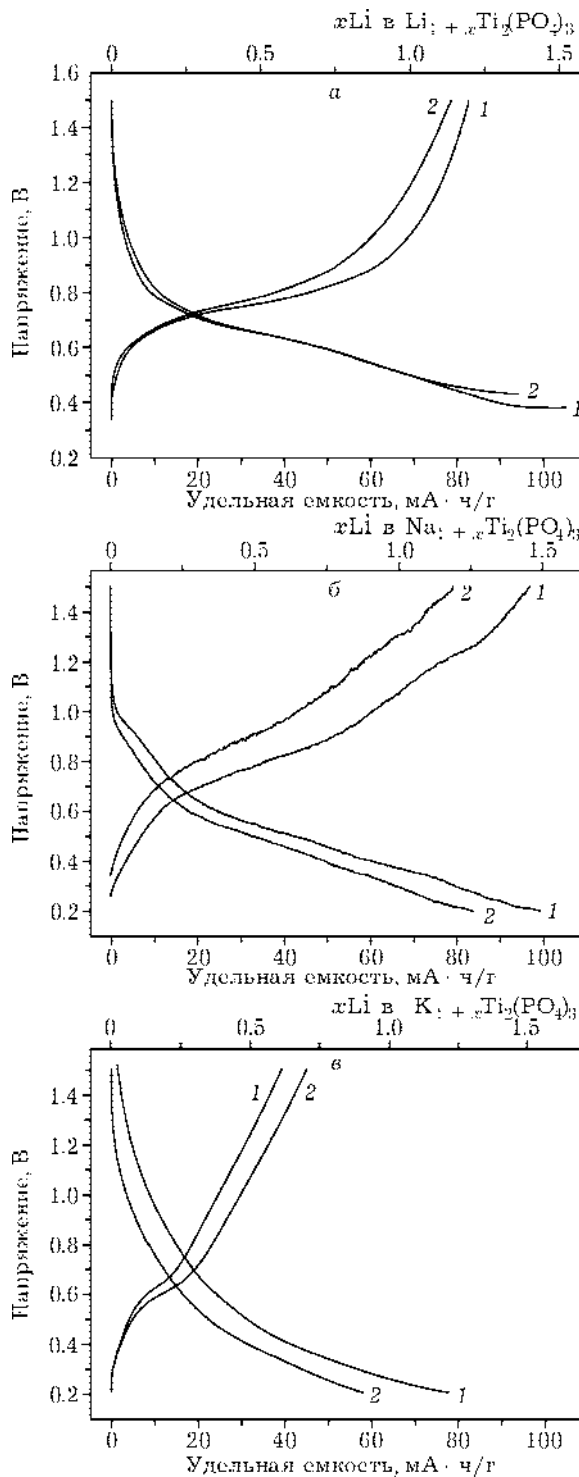


Рис. 7. Разрядно-зарядные кривые  $\text{MeTi}_2(\text{PO}_4)_3$  в диапазоне 0.2–1.5 В ( $j \sim 0.1 \text{ мА/см}^2$ ).  $\text{Me} = \text{Li}$  (а),  $\text{Na}$  (б),  $\text{K}$  (в); 1, 2 – номера зарядов/разрядов.

По мнению авторов [19], которые первыми исследовали циклирование  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  в анодной области, внедрение дополнительных ионов лития происходит за счет участия  $\text{PO}_4$ -групп в перераспределении элект-

ронной плотности на межфазной поверхности частиц  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  с электролитом. На наш взгляд, данное явление можно объяснить изменением химического состава поверхности частиц электрода в результате необратимых окислительно-восстановительных процессов с участием  $\text{PO}_4$ -групп. Возможно, происходит образование фосфидов титана (например  $\text{Li}_7\text{TiP}_4$ ), обладающих способностью обратимого циклирования в диапазоне 0.2–1.5 В [20].

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе установлено, что использование МА на стадии синтеза способствует существенному улучшению ионной проводимости и повышению удельной емкости  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  и  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ , что открывает перспективы использования данных материалов, полученных указанным методом, в качестве катода, анода и твердого кристаллического электролита для литиевых аккумуляторов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.*, 144 (1997) 1188.
- 2 C. Delmas, A. Nadiri, J. L. Soubeyroux, *Solid State Ionics*, 28–30 (1988) 419.
- 3 S. Patoux, C. Masquelier, Meeting Abstracts of 11 Int. Meeting on Lithium Batteries, Monterey, CA, June 23–28, 2002.
- 4 А. Г. Белоус, Г. Н. Новицкая, С. В. Поляницкая, Ю. И. Горников, *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*, 23 (1987) 470.
- 5 A. Aatiq, M. Menetrier, L. Croguennec *et al.*, *J. Mater. Chem.*, 12 (2002) 2971.
- 6 H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990) 1023.
- 7 H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka *et al.*, *Ibid.*, 136 (1989) 590.
- 8 H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka *et al.*, *Chem. Lett.*, 1990 (1990) 1825.
- 9 S. Wong, P. G. J. Newman, A. S. Best *et al.*, *J. Mat. Chem.*, 8(10) (1998) 2199.
- 10 Y. Kobayashi, T. Takeuchi, M. Tabuchi *et al.*, *J. Power Sources*, 81–82 (1999) 853.
- 11 Y. Kobayashi, M. Tabuchi, O. Nakamura, *Ibid.*, 68 (1997) 407.
- 12 K. Takada, M. Tansho, I. Yanase *et al.*, *Solid State Ionics*, 139 (2001) 241.
- 13 A. S. Best, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, *Ibid.*, 136–137 (2000) 339.
- 14 Н. В. Косова, Е. Т. Девяткина, В. Ф. Ануфриенко и др., *Химия в интересах устойчивого развития*, 10 (2002) 127.
- 15 N. Kosova, E. Devyatkina, *Ann. Chem. Sci. Mater.*, 27 (2002) 77.
- 16 R. Piki, D. de Waal, A. Aatiq, A. El Jazouli, *Vibrational Spectroscopy*, 16 (1998) 137.
- 17 M. V. Chaikina, V. A. Sadykov, S. N. Pavlova *et al.*, *J. Mat. Synth. Proc.*, 8, 5–6 (2000) 279.
- 18 P. Heitjans, S. Indris, *J. Phys.: Condens. Matter*, 15 (2003) R1257.
- 19 G. X. Wang, D. H. Bradhurst, S. X. Dou, H. K. Liu, *J. Power Sources*, 124 (2003) 231.
- 20 L. Monconduit, F. Gillot, M.-L. Doublet *et al.*, Meeting Abstracts of 11 Int. Meeting on Lithium Batteries, Monterey, CA, June 23–28, 2002.