

Elektrokemijsko ožičeni titanati za litij ionske baterije (povzetek doktorske disertacije)

Electrochemically wired cathode titanates for Li-ion batteries

Mirjana Kuzma^{1,2,*}, Janko Jamnik^{2,3}, Miran Gaberšček^{2,4}

¹ Department of Mechanical Engineering, National University of Singapore / 117574 Singapore,

² Kemijski inštitut / Hajdrihova 19, SI-1000 Ljubljana, Slovenija,

³ Fakulteta za matematiko in fiziko / Jadranska 19, SI-1000 Ljubljana, Slovenija,

⁴ Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo / Aškerčeva 6, SI-1000 Ljubljana, Slovenija.

E-Mails: mirjana.kuzma@ki.si ; janko.jamnik@ki.si ; miran.gaberscek@ki.si

* mirjana.kuzma@ki.si; Tel.: +65-8448-7495

Povzetek: Katodni materiali Li_2MTiO_4 , kjer je $M = \text{Fe}, \text{Mn}$ in Ni , so bili sintetizirani po modificiranem citratnem sol-gel postopku. Vsi trije kristalizirajo v kubični strukturi s popolnim kationskim neredom in prostorsko skupino $Fm\bar{3}m$. Pokazana je elektrokemijska aktivnost in cikliranje za $\text{Li}_2\text{FeTiO}_4$ (LFT), $\text{Li}_2\text{MnTiO}_4$ (LMT) in $\text{Li}_2\text{NiTiO}_4$ (LNT) material in izmerjene so elektronske prevodnosti vseh treh zgoraj omenjenih materialov na zraku in v atmosferi argona. Mehanizem iz-gradnje in vgradnje litija iz in v strukturo za vse tri titanatne materiale je bil preverjen s pomočjo *in-situ* strukturnih tehnik (XRD, XAS, XPS).

Ključne besede: Litijev ionski akumulator; katoda; Litij-železov titanat; Litij-manganov titanat; Litij-nikljev titanat; plašč ogljika; *in-situ* strukturne metode

Abstract: Cathode materials Li_2MTiO_4 , where $M = \text{Fe}, \text{Mn}$ and Ni , were synthesized via modified citrate sol-gel procedure. Three members of the titanate cathode family crystallize in the cation disorder cubic rock-salt structure with a space group $Fm\bar{3}m$. We demonstrate, for the first time, a considerable electrochemical activity of all three members of lithium transition-element titanates: $\text{Li}_2\text{FeTiO}_4$, $\text{Li}_2\text{MnTiO}_4$ and $\text{Li}_2\text{NiTiO}_4$. We also show their rate performance, cyclability and electronic conductivity in air and argon atmosphere. An effort has been made to understand the lithium exchange mechanism on electrochemical cycling of all three analogues and for this purpose structural *in-situ* techniques such as X-ray powder diffraction, Mössbauer, XAS and PES spectroscopies were used.

Keywords: Li-ion battery; cathode material; lithium iron titanate; lithium manganese titanate; lithium nickel titanate; *in-situ* structural methods

1. Uvod

Litijeve baterije se dandanes vse bolj uveljavljajo kot učinkoviti prenosni shranjevalniki energije. Najuspešnejša veja litijevih baterij so tako imenovane litijeve ionske baterije, ki jih danes praktično uporabljamo v vseh elektronskih napravah in tudi v električnih in hibridnih vozilih. Tipično je litijev ionski akumulator¹ kombinacija negativnega elektrodnega gostiteljskega materiala (anoda) z bolj redoks pozitivnim gostiteljskim materialom (katoda),

v katera se izmenično vgrajuje litij. Med elektrodama je tanek film elektrolita, ki zagotavlja ionsko pot za litijeve ione. Elektrolit je nevodno organsko topilo, v katerem je raztopljena litijeva sol. Med polnjenjem akumulatorja se litij izgrajuje iz pozitivne gostujoče elektrode (katode) in se vgrajuje v negativno gostujočo elektrodo (anodo), med praznjenjem pa poteka obraten proces. Pri tem litijevi ioni potujejo preko elektrolita, elektroni pa po zunanem krogotoku. Litijev akumulator pri svojem delovanju daje

napetost okoli od 3 do 4.2 V, odvisno od sestave katodnega materiala.

Začetki raziskav² litijevih ionskih akumulatorjev segajo nazaj v leto 1960, ko se je svet soočal s prvo energijsko krizo. Dejstvo, da je litij najlažja in najbolj elektropozitivna kovina, poleg tega ima zelo visoko termično in električno prevodnost ter najvišjo specifično toploto med vsemi trdnimi elementi, je pripeljalo do tega, da so začeli z razvojem tehnologije litijevih akumulatorjev. Odločilnega pomena za razvoj visoko energijskih litijevih ionskih akumulatorjev pa je bilo odkritje materialov, ki so sposobni reverzibilne iz-gradnje in vgradnje litijevih ionov, pri čemer se dodani ali odvzeti pozitivni naboj litijevega iona kompenzira z oksidacijo ali redukcijo ustrezne prehodne kovine v strukturi. Prvi insercijski sistemi so delovali pri nizkih potencialih vgradnje in iz-gradnje litijevih ionov. Najbolj znana primera sta bila sistema Li/TiS₂ in Li/MoS₂, ki pa se zaradi težav, kot so raztapljanje litija v elektrolit in neenakomerno odlaganje kovinskega litija v obliki dendritov, nista obnesla. Steele³ je nato leta 1972 predlagal, da se anodna stran zamenja z grafitom in tako je bil koncept sodobne elektrokemijske iz-gradnje in vgradnje litija dokončno definiran. Nekaj let kasneje so kovinske halkogenide (TiS₂) na katodni strani zamenjali plastni kovinski oksidi (LiMO₂, kjer M = Co, Ni ali Mn), pri katerih reverzibilna iz-gradnja in vgradnja litija poteka pri potencialih nad 3V in ti materiali se še danes na veliko uporabljajo kot katodni materiali v komercialnih litijevih ionskih akumulatorjih.

Podjetje Sony je bilo prvo, ki je lansiralo komercialno litijevo baterijo⁴. Leta 1991 je na tržišče dalo baterijo, ki je na anodni strani imela grafit, na katodni pa plastni kovinski oksid (LiCoO₂), s čimer je nominalna napetost baterije znašala okoli 3.6 V. Odtlej je razvoj litijevih akumulatorjev stekel zelo intenzivno v vseh smereh (izboljšanje prevodnosti elektrolita, oblike baterije, preučevanje kemije litijevega iona, različnih tehnologij izdelave sekundarnih baterij, itn.), najbolj pa v smeri iskanja novega katodnega materiala, zaradi visoke cene LiCoO₂ materiala in predvsem strupenosti kobalta. Litijiran manganov oksid s spinelno strukturo⁵ je bil zaradi nizke cene, nestrupenosti in izgradnje litija pri visokem potencialu okrog 4 V glede na polčen Li/Li⁺ naslednji material, ki so ga intenzivno proučevali v številnih laboratorijih. Potem je bil predlagan litij železov fosfat (LiFePO₄) kot naslednji potencialni katodni material v litijevih ionskih akumulatorjih, kateri je danes že komercialno dosegljiv in je eden obetavnih kandidatov za baterije za uporabo v hibridnih električnih in električnih vozilih⁶.

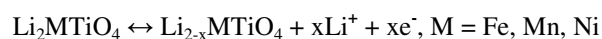
Pred približno 10 leti pa je potem popolnoma nov pogled na povečanje kapacitete katodnih materialov podal Tarascon, ko je predlagal strukturiranje materialov, ki v

osnovi vsebujejo dva atoma litija v kemijski formuli in to v teoriji pomeni izmenjavo dveh elektronov na formulo med elektrokemijsko reakcijo, kar posledično pomeni dvakrat večjo reverzibilno kapaciteto⁷. Kot prvi taki materiali so bili predlagani silikati Li₂MSiO₄, kjer je M lahko Mn ali Fe, ki so pred približno 4 leti prevzeli dominantno vlogo v raziskavah litijevih ionskih akumulatorjev⁸. Čeprav so silikati na začetku veliko obetali, so nekatere njihove slabe lastnosti vzbudile raziskovalce širom sveta, da še naprej vztrajajo v iskanju novih, boljših katodnih materialov. V naši raziskovalni skupini smo se nato odločili, da podrobneje raziščemo družino katodnih materialov Li₂MTiO₄, kjer M = Fe, Mn, Ni ali V.

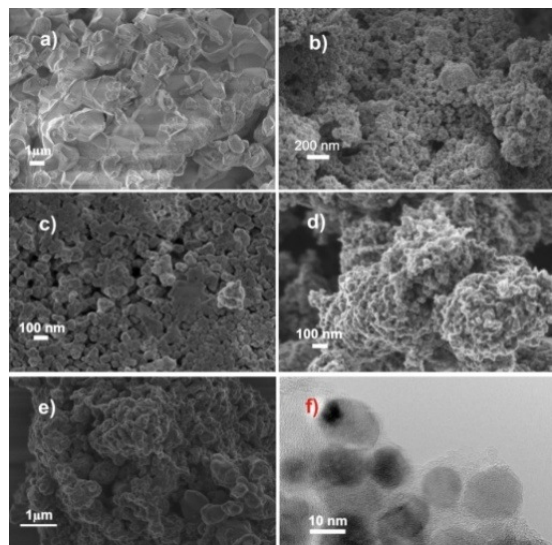
2. Rezultati in diskusija

Za pripravo litijevih titanatnih materialov je bil uporabljen modificiran sol-gel sintezni postopek⁹ z izhodnimi spojinami, ki vsebujejo ogljik in z izhodnimi spojinami brez ogljika. S primernim uravnavanjem sinteznih parametrov, smo uspeli dokaj natančno kontrolirati morfologijo materiala. Pripravili smo karseda majhne delce prevlečene s plaščem ogljika (okoli 10 do 30 nm), katerih lastnosti smo primerjali z lastnostmi znatno večjih delcev brez plašča ogljika (okoli 100 nm in več). Litij-železov titanat (LFT) smo pripravili v nano in sub-mikrometerski velikosti. Delci nano LFT materiala so bili enakomerno oblečeni v zvezen plašč ogljika debeline približno 5 nm, medtem ko LFT material, ki je vseboval sub-mikrometerske delce, ni imel plašča ogljika (Slika 1). Podobno smo tudi litij-manganov titanat (LMT) pripravili na dva načina, torej v obliki nano- in mikro- delcev. Litij-nikljev titanat (LNT) je bil pripravljen le na nano nivoju, pri tem pa delci niso bili oblečeni v plašč ogljika. Vsi trije materiali kristalizirajo v strukturi tipa NaCl, ki je sestavljena iz LiO₆, TiO₆ in MO₆ (M = Fe, Mn, Ni) oktaedrov. Pri vseh treh je bila potrjena kubična struktura s popolnim kationskim neredom in prostorsko skupino *Fm3m*.

Med polnjenjem in praznjenjem Li₂MTiO₄ (M = Fe, Mn, Ni) smo predpostavili naslednjo reverzibilno izmenjavo litijevih ionov in elektronov:



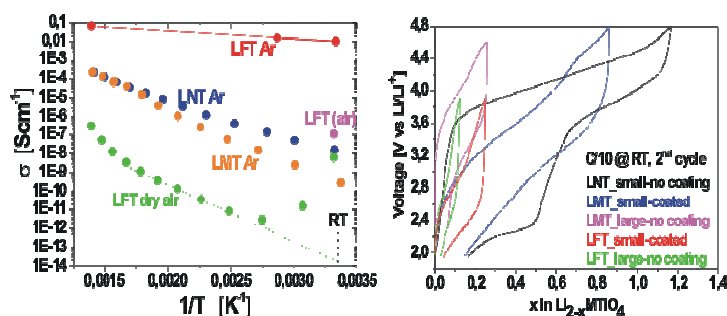
Na splošno smo ugotovili, da ima morfologija in kompozicija pripravljenih katodnih titanatnih materialov zelo velik vpliv na samo elektrokemijsko obnašanje. Z zmanjševanjem velikosti aktivnih delcev in s kvalitetnim ogljikovim nano-plaščem okoli vsakega delca zelo izboljšamo elektrokemijsko obnašanje materiala¹⁰.



Slika 1. SEM slike pripravljenih titanatnih materialov: (a) $\text{Li}_2\text{MnTiO}_4$ brez plašča ogljika in mikro delci; (b) $\text{Li}_2\text{MnTiO}_4$ s plaščem ogljika in nano delci; (c) $\text{Li}_2\text{NiTiO}_4$ brez plašča ogljika in nano delci; (d) $\text{Li}_2\text{FeTiO}_4$ s plaščem ogljika in nano delci; (e) $\text{Li}_2\text{FeTiO}_4$ brez plašča ogljika in submikrometerskimi delci; (f) TEM slika $\text{Li}_2\text{FeTiO}_4$ materiala.

Pokazali smo, da LFT in LMT materiala delujeta le v primeru, če so delci v velikostnem redu od 10 do 30 nm. Če so večji, je smiselno testiranje izvajati pri povišanih temperaturah, pri katerih se ustrezno pospeši difuzija litija v trdnem. Zanimivo pa smo za LNT material ugotovili, da zadovoljivo deluje že pri velikosti aktivnih delcev okoli 100 nm in pri sobni temperaturi, vendar na splošno pri povišanih temperaturah (60°C) vsi trije predstavljeni

materiali dajejo večje reverzibilne kapacitete. V prvih ciklih sta nanostrukturirana LMT in LNT materiala dala kapacitete, ki ustrezajo izmenjavi približno 1 elektrona na formulsko enoto (Slika 2b). V nekaterih primerih je kapaciteta preseгла vrednost, ki ustreza 1 elektronu na formulsko enoto, vendar je v teh primerih kapaciteta znatno padala pri nadaljnjem elektrokemijskem cikliranju. Najbolj stabilno cikliranje smo dosegli pri nanostrukturiranem LFT in mikrostrukturiranem LMT materialu. Nanostrukturirani LFT material je tudi kazal najmanjše ireverzibilne izgube v prvem ciklu, medtem ko so bile pri ostalih materialih te izgube velike. Druga zelo očitna prednost nanostrukturiranega LFT materiala se je pokazala v zelo majhni potencialni histerezi (prenapetosti) med polnjenjem in praznjenjem v primerjavi z ostalima dvema predstavnikoma iz titanatne družine katodnih materialov. Kakorkoli že, predvidevamo da razlog za tako različno elektrokemijsko obnašanje vseh treh materialov iz enake strukturne skupine ni v slabi elektronski prevodnosti. Razlog, da LFT in LMT za dobro elektrokemijsko delovanje potrebuje precej manjše delce kot LNT, se verjetno skriva v nizki ionski prevodnosti teh dveh materialov. Elektronske prevodnosti vseh treh zgoraj omenjenih materialov so bile izmerjene na zraku in v atmosferi argona (Slika 2a), in sicer v obeh primerih v intervalu od sobne temperature do 440°C. Pri sobni temperaturi in v atmosferi argona sta bili prevodnosti LNT in LMT materiala okoli 10^{-10} in 10^{-8} Scm^{-1} , kar je zelo nizko in značilno za izolatorje. Čisto drugače pa se je v atmosferi argona pri sobni temperaturi obnašal LFT material in sicer kot polprevodnik z elektronsko prevodnostjo okoli 10^{-1} Scm^{-1} . Kljub visoki lastni elektronski prevodnosti pa ta material deluje le, če so aktivni delci velikosti okoli 20 nm, kot je bilo omenjeno že prej.



Slika 2. (a) Arrheniusove krivulje za izostatično stisnjene tabletke za vse tri titanatne materiale. (b) Krivulje praznjenja in polnjenja v drugem ciklu za vse tri titanatne materiale na sobni temperaturi s tokovno hitrostjo C/10.

Mehanizem iz-gradnje in vgradnje litija iz in v strukturo je bil preverjen s pomočjo *in-situ* praškovne difrakcije (*in-situ* XRD). Potrdili smo, da v vseh treh primerih ta proces poteka preko reakcije v trdnem in da strukturne spremembe, ki so prisotne pri tem procesu, niso popolnoma reverzibilne¹¹. Ugotovili smo torej, da so osnovne celice vseh treh materialov postale trajno deformirane že po prvem ciklu. Strukturne spremembe za vse tri materiale med prvim ciklom so bile tudi jasno opažene na krivuljah polnjenja in praznjenja, kjer napetost po prvem ciklu vidno pade pri vseh treh materialih.

Z uporabo Mössbauerjeve spektroskopije smo med polnjenjem in praznjenjem pri LFT materialu zasledovali, kako se je spreminjalo oksidacijsko število železa. Primerjava izmerjenih Mössbauerjevih spektrov na začetnem LFT materialu in na LFT materialu po prvem ciklu je pokazala na prisotnost še večjega nereda v strukturi. Pojav novih okolic železa smo v nadaljevanju uspeli pojasniti z *in-situ* XAS meritvami. V začetnem materialu so železovi atomi koordinirani s tremi kisikovimi atomi na razdalji 2.03 Å in tremi na razdalji 2.12 Å, torej gre za deformacijo oktaedrov 3+3. Pri polnjenju (oksidaciji) materiala smo zasledili oddaljevanje dveh kisikovih podlupin za 0.18 Å (torej oktaedrična deformacija se je spremenila iz 3+3 na 4+2). Ta deformacija ni reverzibilna in to je bilo potrjeno tudi z *in-situ* XRD metodo (omenjeno že prej). Če smo polnili in praznili material z zelo nizkimi tokovi (C/50 in C/80) smo dobili dodatno kapaciteto, ki je bila reverzibilna, če je bil material polnjen nad 3.9 V in izpraznjen pod 2 V. Ta dodatna kapaciteta ni bila spremljana s strukturnimi spremembami, kar smo pokazali tudi z *in-situ* XRD meritvami. S pomočjo *in-situ* Mössbauerjeve spektroskopije (omenjene prej) pa smo pokazali, da pri tem železo ne spreminja oksidacijskega stanja. Torej je ta fenomen najverjetneje povezan z delno reverzibilnim nastankom tanke SEI plasti (plasti degradacijskih produktov elektrolita) na LFT delcih in podobno smo ugotovili tudi za ostala dva materiala z uporabo *in-situ* XPS tehnike.

Z *in-situ* XAS spektroskopijo smo preverili tudi, kaj se dogaja z LNT materialom med polnjenjem in praznjenjem. Rezultati *in-situ* XAS metode na LNT materialu so nakazali na prisotno degradacijo elektrolita med polnjenjem in praznjenjem materiala, kar smo uspeli potrditi tudi s pomočjo *in-situ* XPS metode.

PES oziroma XPS meritve smo izvedli le na LMT in LNT materialu in ugotovili, da je obnašanje obeh materialov med polnjenjem in praznjenjem zelo odvisno od površinske kemije. Te meritve so za oba materiala pokazale, da so glavni prispevki za nastanek tanke plasti (SEI) na površini aktivnih delcev prispevki različnih litijevih, kisikovih in ogljikovih spojin. Nadalje smo

ugotovili, da se pri nizkih napetostih (pod 2 V) na površini obeh materialov formirajo velike količine karbonatnih spojin, ki so v glavnem stranski produkti razpada elektrolita, posledično pa se to kaže tudi v padcu kapacitete pri obeh materialih. Pri obeh materialih smo na titanovem spektru zasledili tudi širitev titanovega vrha pri visokih napetostih, kar najverjetneje lahko pripišemo nastanku kisikovih praznin v materialu po končani oksidaciji materiala. Namreč pri visokih napetostih se iz strukture verjetno sprošča kisik, zaradi česar nastanejo kisikove praznine. Ta pojav v skrajnem primeru povzroči razpadanje obeh materialov, kar je tudi jasno razvidno iz nekaterih elektrokemijskih krivulj za oba materiala.

3. Zaključki

Z uporabo modificiranega citratnega sol-gel postopka, ki je bil tudi patentiran, so bili uspešno sintetizirani vsi trije katodni materiali iz titanatne skupine (Li_2MTiO_4 , M = Fe, Mn in Ni). Prvič smo pokazali elektrokemijsko aktivnost in tudi cikliranje za $\text{Li}_2\text{FeTiO}_4$ (LFT) in $\text{Li}_2\text{MnTiO}_4$ (LMT) material. V primeru $\text{Li}_2\text{NiTiO}_4$ (LNT) materiala pa smo prvič pokazali elektrokemijsko cikliranje. Prvič so bile tudi izmerjene elektronske prevodnosti vseh treh zgoraj omenjenih materialov na zraku in v atmosferi argona. Na splošno smo ugotovili, da z zmanjševanjem velikosti aktivnih delcev in s kvalitetnim ogljikovim nano-plaščem okoli vsakega delca zelo izboljšamo elektrokemijsko obnašanje materiala. S pomočjo *in-situ* praškovne difrakcije (*in-situ* XRD) smo potrdili, da v vseh treh primerih ta proces poteka preko reakcije v trdnem in da strukturne spremembe, ki so prisotne pri tem procesu, niso popolnoma reverzibilne; to je bilo potrjeno tudi z *in-situ* XAS metodo. *In-situ* XPS metodo smo ugotovili, da je obnašanje teh materialov med polnjenjem in praznjenjem zelo odvisno od površinske kemije. Te meritve so pokazale, da so glavni prispevki za nastanek tanke plasti (SEI) na površini aktivnih delcev prispevki različnih litijevih, kisikovih in ogljikovih spojin, ki so v glavnem stranski produkti razpada elektrolita pri nizkih napetostih.

Zahvala

Za finančno podporo se avtorji zahvaljujejo Ministrstvu za visoko šolstvo, znanost in tehnologijo ter Javni agenciji za raziskovalno dejavnost Republike Slovenije.

Literatura

1. D. Linden, T. B. Reddy, *Handbook of batteries*, McGraw-Hill Handbooks, Third edition, 2002 by The McGraw-Hill Companies, New York.

2. J.-M. Tarascon, M. Armand, Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, *Nature*, Vol. 414 (2001).
3. B. C. H. Steele, *Fast ion transport in solids: solid-state batteries and devices*, Elsevier, Amsterdam-London / New York, 1973 p. 103.
4. W. V. Schalkwijk and B. Scrosati, *Advances in Lithium-ion Batteries*, 2002 Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York.
5. G. G. Amatucci, N. Pereira, T. Zheng, J.-M. Tarascon, Failure Mechanism and Improvement of the Elevated Temperature Cycling of LiMn_2O_4 Compounds Through the Use of the $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4-z}$ F_z Solid Solution, *J. Electrochem. Soc.*, 148 (2) A171-A182 (2001).
6. A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough, Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for rechargeable Lithium Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 144 (4) 1188-1197 (1997).
7. R. Dominko, M. Bele, M. Gaberšček, A. Meden, M. Remškar, J. Jamnik, Structure and electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ and $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ as potential Li-battery cathode materials, *Electrochem. Comm.*, 8 (2006) 217.
8. A. Nyten, A. Abouimrane, M. Armand, T. Gustafsson, J. O. Thomas, Electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ as a new Li-battery cathode material, *Electrochem. Comm.*, 7 (2005) 156-160.
9. K. Kuezma, R. Dominko, M. Bele, M. Gaberscek, J. Jamnik, Titanati prehodnih kovin kot materiali za katodo v litijevih akumulatorjih, Patent Slovenija, P-200800065 (2009).
10. M. Kuzma, R. Dominko, A. Meden, D. Makovec, M. Bele, J. Jamnik, M. Gaberscek, Electrochemical activity of $\text{Li}_2\text{FeTiO}_4$ and $\text{Li}_2\text{MnTiO}_4$ as potential active materials for Li ion batteries: A comparison with $\text{Li}_2\text{NiTiO}_4$, *J. Power Sources*, 189 (2009) 81-88.
11. M. Kuezma, R. Dominko, D. Hanzel, A. Kodre, I. Arcon, A. Meden, M. Gaberscek, Detailed In-situ investigation of the Electrochemical processes in $\text{Li}_2\text{FeTiO}_4$ Cathodes, *J. Electrochem. Soc.*, 156 10 (2009)A809-A816.

