

Введение.

На данный момент наиболее востребованными устройствами хранения электроэнергии являются литий-ионные элементы питания (ЛИЭП); их ежегодный оборот составляет порядка двух миллиардов долларов в год [1]. Их преимущество заключается в относительно высокой плотности энергии, по сравнению с другими типами аккумуляторов. Однако, разработка новейших устройств портативной электроники, а также проблемы, связанные с глобальным потеплением (усовершенствование гибридных автомобилей), требуют создания устройств хранения электроэнергии со значительно большей удельной емкостью энергии в сочетании с невысокой рыночной стоимостью. Таким типом аккумуляторов весьма вероятно могут стать литий-воздушные элементы питания (ЛВЭП), главной особенностью которого является использование кислорода воздуха как катода, т.е. токообразующими реакциями в данном случае являются реакции окисления лития [2, 3].

В таких аккумуляторах возможно довести значения плотности энергии до 5-10 раз выше по сравнению с классическими ЛИЭП, главным образом за счет большего потенциала токообразующей реакции и уменьшения массы (благодаря отсутствию катода как такового).

Но в создании литий-воздушного элемента питания существуют ряд проблем. Одной из них является деградация литиевого анода, а также взаимодействие его с водяным паром. Следовательно, такое устройство не удовлетворяет требованиям безопасности. Одним из наиболее вероятных решений этой проблемы является использование материала электролита, который будет не только проводить ионы лития, но и защищать анод от взаимодействия с окружающей средой.

Таковыми материалами могут служить твердые электролиты и композитные материалы на их основе, которые будут иметь высокие значения ионной проводимости и при этом не пропускать к металлическому литию атмосферные газы и пары воды. Следовательно, с его помощью можно изготовить защищенный металлический литиевый анод.

Объектом исследования в данной работе стали нанокристаллические порошки замещенного оксида титана $x\text{Li}_2\text{O}\cdot x\text{Al}_2\text{O}_3\cdot(1-x)\text{TiO}_2$. Таким образом в данной работе ставились следующие задачи:

- 1) Определить соотношение $\text{Li}:\text{Ti}$ для достижения наилучших значений удельной проводимости по ионам лития
- 2) Исследовать структурные и микроструктурные свойства полученных образцов.

Литературный обзор

Литий-воздушные аккумулятор.

Металл-воздушные батареи (цинк-воздушные, алюминий-воздушные) с водным электролитом были предметом исследования многие годы [2]. Однако, вследствие низких значений теоретического и рабочего потенциалов и высоких средних значений молекулярных масс анода, удельные энергии таких элементов довольно низки. Следовательно, замена Zn и Al на Li имеет значительные преимущества в связи с высоким потенциалом литиевого анода и низкой молекулярной массой лития.

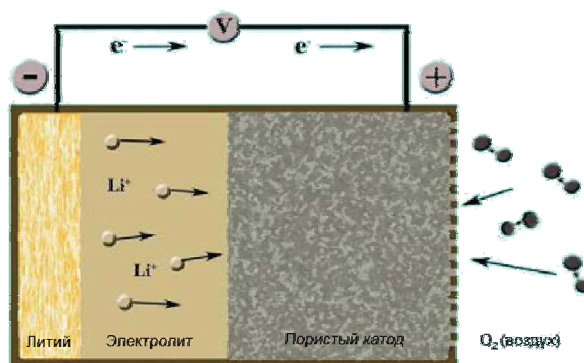
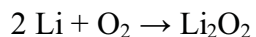
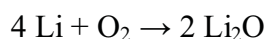


Рисунок 1 Схема литий-воздушной ячейки

Идея литий-воздушного элемента питания (ЛВЭП) родилась у исследователей в восьмидесятых годах прошлого века, которые предложили использовать в качестве электролита водный раствор щелочи. Но перед учеными встала проблема безопасности такого элемента питания и присутствия в нем побочных реакций, особенно реакция металлического лития с водой, которая проходит с выделением газообразного водорода. Поэтому от этой идеи пришлось отказаться. Однако, в 1996 году группой ученых была предложена идея использования безводного полимерного электролита [2]. Эти исследования продолжались, в результате чего был предоставлен электролит на основе жидкого апротонного органического растворителя. Но при работе с этим электролитом также возникли проблемы: проникновение воды в электролит и взаимодействие её с металлическим литием, и осаждение оксидов лития на поверхность пористого катода, что затрудняет попадание в него кислорода.

Токообразующие реакции в данном типе элементов питания отвечают следующим уравнениям [2, 3]:



Литий-воздушные аккумуляторы с начала момента их исследования показывают намного большие значения удельной энергии и удельной емкости по сравнению с литий-ионными аккумуляторами. Сравнение их характеристик показано в таблице 1.

Таблица 1. Теоретические удельные энергии и емкости для выбранных металл-кислородных и литий-ионных систем с органическим или водным электролитом [2].

Система	Напряжение холостого хода, В	Удельная энергия, Втч/кг	Удельная емкость, мАч/г
$2\text{Li} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{O}$ (орг.) ^a	2.913	11248 ^a	3862
$\text{Li} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow 1/2\text{Li}_2\text{O}_2$ (орг.) ^a	2.959	11425 ^a	3862
$2\text{Li} + 1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \leftrightarrow \text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	4.274	1091	255
$2\text{Li} + 1/2\text{O}_2 + 2\text{HCl} \leftrightarrow 2\text{LiCl} + \text{H}_2\text{O}$	4.274	3142	366
$2\text{Li} + 1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{LiOH}$	3.446	5789	1681
$\text{Al} + 3/4\text{O}_2 + 3/2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3$	2.701	4021	1489
$\text{Zn} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{ZnO}$	1.650	1353	820
$x\text{C}_6 + \text{LiCoO}_2 \leftrightarrow x\text{LiC}_6 + \text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ ^b	~4.2	420 ^b	139

^a Молекулярная масса O_2 не включена в расчет, т.к. кислород доступен из окружающей среды и, таким образом, нет необходимости встраивать его, как компонент ячейки.

^b Расчет приведен для $x = 0.5$ в $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$.

Электролиты, используемые в ЛВЭП, должны удовлетворять следующим требованиям[5]:

1. сохранять размер поверхности раздела электрод/электролит в течение цикла, в то время как части электродов меняют свой объем;

2. быть устойчивыми в широком диапазоне рабочих потенциалов;
3. иметь проводимость по иону Li^+ $\sigma_{\text{Li}} > 10^{-4}$ См/см;
4. иметь электронную проводимость $\sigma_e < 10^{-10}$ См/см;
5. отношение проводимости по литию к общей проводимости должно быть $\sigma_{\text{Li}}/\sigma_{\text{total}} \approx 1$, где σ_{total} включает в себя проводимость по литию, электронную проводимость, а также проводимость других ионов присутствующих в электролите;
6. быть химически стабильным в интервале температур окружающей среды и температуры работы батареи;
7. быть химически стабильным по отношению к материалам электродов в окне рабочих потенциалов;
8. изготовлен из безопасного материала, предпочтительно негорючего и невзрывчатого в случае короткого замыкания;
9. иметь низкую токсичность и низкую стоимость.

Особенности различных типов электролитов

а) жидкие электролиты

Органические жидкости.

Органические жидкости являются хорошими растворителями для солей лития и обладают низкой вязкостью, что способствует уменьшению энергии активации диффузии ионов лития. Наиболее часто используемыми жидкостями являются пропиленкарбонат, этиленкарбонат, диэтилкарбонат, диметилкарбонат и этилметилкарбонат. Чаще всего в качестве солей, растворенных в жидкости, применяют LiPF_6 и LiClO_4 . При этом LiPF_6 имеет ряд недостатков: она может быть подвержена автокаталитическому распаду на LiF и PF_5 ; образующийся фторид фосфора энергично реагирует с любой присутствующей водой, а выше 60°C с карбонатами, что разрушает батарею и снижает уровень безопасности данного устройства [5].

Ионные жидкости.

Ионные жидкости, устойчивые при комнатной температуре, рассматриваются как альтернатива для карбонат-содержащих электролитов для литий-ионных аккумуляторов, так как они имеют ряд преимуществ: широкое окно рабочих потенциалов, невоспламеняемость, низкое давление насыщенного пара, улучшенная термическая стабильность, низкая токсичность, также в них растворяется большое количество литиевых солей. К сожалению, у

ионных жидкостей существует недостаток: они имеют большую вязкость, что уменьшает их ионную проводимость [5].

Неорганический жидкий электролит.

Неорганический жидкий электролит, основанный на LiAlCl_4 и SO_2 , имеет высокую ионную проводимость ($\sigma_{\text{Li}} = 7 \cdot 10^{-2}$ См/см), но узкое окно рабочих потенциалов, что не позволяет их широко использовать в качестве электролитов для батарей [5].

б) твердые электролиты

Твердые полимерные электролиты.

Соли лития (LiPF_6 , LiClO_4 и LiAsF_6), содержащиеся в полиэтиленоксиде имеют низкую стоимость, нетоксичны, хорошую химическую стабильность. Однако, ионная проводимость твердых полимерных электролитов составляет порядка 10^{-5} См/см при комнатной температуре), что недостаточно для использования их в конструкции ячеек. Твердые полимерные электролиты могут служить разделителем электродов, так как они сохраняют площадь контакта между электродом и электролитом, при условии того, что в ходе работы объем электрода меняется [5].

Твердые неорганические электролиты

Неорганические твердые Li^+ - ион проводящие материалы имеют широкое окно рабочих потенциалов (от 2 до 7 В). Однако, твердые электролиты на данный момент используются в основном в тонкопленочных батарейках. Проводимость твердых неорганических материалов обусловлена тем, что в кристаллической структуре данных веществ присутствуют вакансии, которые могут быть заняты ионами Li^+ [5].

На данный момент твердые оксидные неорганические электролиты на основе TiO_2 и GeO_2 широко используются для создания защищенных литиевых анодов для прототипов литий-кислородных аккумуляторов. Но необходимо заметить, что для достижения высоких значений литиевой проводимости, а также получения газоплотной литий-проводящей мембраны используется синтез с применением высокотемпературного отжига.

Приведем ряд примеров твердых электролитов на основе оксида титана:



В работе [6] были изучены соединения состава $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$. Исследователями был получен образец стеклокерамики при начальном соотношении

оксидов $32\text{P}_2\text{O}_5 - 8\text{SiO}_2 - 41\text{TiO}_2 - 5\text{Al}_2\text{O}_3 - 14\text{Li}_2\text{O}$ с достаточно высокой проводимостью по литию при комнатной температуре ($\sigma_{\text{Li}}=1,5 \times 10^{-3}$ См/см).

Li₂O - Al₂O₃ - GaO₂ - TiO₂ - SiO₂ - P₂O₅

В работе [6] были получены материалы, в которых в качестве трехзарядного иона помимо алюминия также использовался галлий. В материале, который был получен отжигом из смеси оксидов (в скобках указаны молярные проценты): P_2O_5 (35), SiO_2 (4), TiO_2 (38), Al_2O_3 (5), Ga_2O_3 (3), Li_2O (15) проводимость составила 1 мСм/см. надо заметить, что в сходном с ним по составу образце (с таким же количеством лития, фосфора, кремния и титана), где в качестве трехзарядного использовался только алюминий проводимость немного выше $\sigma=1,1$ мСм/см.

В) КОМПОЗИТЫ

Гибридные электролитные системы – смеси состоящие из органических жидких электролитов, ионных жидкостей, полимерных электролитов и неорганических твердых электролитов. Существует ряд типов композитных электролитов:

- полимер + органическая жидкость (полимерный гель);
- ионная жидкость + полимерный электролит;
- ионная жидкость + полимерный электролит + жидкий органический электролит;
- ионная жидкость + жидкий органический электролит;
- полимерный электролит + неорганический твердый электролит;
- стеклокерамика (аморфная фаза + зародыши кристаллов);

Смеси двух или более электролитов, изучается в целях того, чтобы в одном материале соединить преимущества нескольких, но также там присутствуют и недостатки каждого из компонентов. Например, ионная проводимость полимерного геля увеличивается, но при этом он остается легко воспламеняющимся веществом [5].

Композитные материалы керамика-полимер

В работе [7] был получен композитный материал на основе LATP $39\text{P}_2\text{O}_5 * 38\text{TiO}_2 * 9\text{Al}_2\text{O}_3 * 14\text{Li}_2\text{O}$ и полиэтилена. Исследователями была изучена стабильность данного материала по отношению к воде. Проводимость данного образца уменьшилась по отношению к чистому LATP, вследствие блокирующего эффекта полиэтилена. Связи P – O – Ti и P – O – Al оказались стабильными по отношению к воде, в то время как связи P – O – P подверглись гидролизу.

Экспериментальная часть

Для получения нанопорошка общего состава $x\text{Li}_2\text{O} - x\text{Al}_2\text{O}_3 - (1-x)\text{TiO}_2$ (далее LAT) были взяты в стехиометрических количествах изопропилаты алюминия и титана, $((i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{Al}$ и $(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_4\text{Ti}$), одноводный гидроксид лития ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$) и растворены в этаноле ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). В приготовленный спиртовой раствор была добавлена вода в многократном избытке для полного гидролиза органических соединений Al^{3+} и Ti^{4+} . Далее растворитель был отогнан в роторном испарителе, а сухой остаток перемещен в 60 мл. тефлоновую ампулу с последующей гидротермальной обработкой (130°C , 6 часов, степень заполнения 90%). После синтеза растворитель был так же отогнан, в результате чего получены белые порошки смешанных оксидов.

В качестве одной из модификаций синтетического пути перед гидротермальной обработкой в раствор была добавлена соляная кислота (HCl , марка, чистота) в мольном соотношении HCl к LAT 1:1.

Для характеристики электрофизических свойств из полученных порошков были изготовлены тонкие пластины. К порошку добавлялось необходимое для связывания частиц количество поливинилового спирта (примерно 100 к 1), после чего смесь была спрессована под давлением 10 тонн/см². Полученные пластины отожжены при температуре 300°C в течении 3 часов, для удаления поливинилового спирта.

При использовании модифицированной методики с подкисленным раствором высушенный продукт гидролиза представлял собой тонкие прозрачные пластины толщиной около 200 мкм с перламутровым окрасом).

Методы исследования

Для рентгенофазового анализа и определения параметров решетки использовали дифрактометр Rigaku D/MAX 2500 (Japan) с вращающимся анодом (излучение $\text{CuK}\alpha_1$, разрешение 2Θ 0.01° , диапазон съемки $5\text{-}80^\circ$).

Импеданс-спектры регистрировались при помощи частотного анализатора Autolab PGSTAT 302 с модулем FRA2 в диапазоне частот 106-10 Гц при потенциале разомкнутой цепи с амплитудой 10 мВ

Изображения просвечивающей электронной микроскопии были получены при помощи просвечивающего электронного микроскопа LEO912 AB OMEGA.

Обсуждение результатов

Рентгенофазовый анализ

По данным рентгенофазового анализа каждый из образцов представляет собой порошок со структурой анатаза (одна из кристаллических модификаций оксида титана). Кристаллы обладают тетрагональной сингонией (пространственная группа I41/amd).

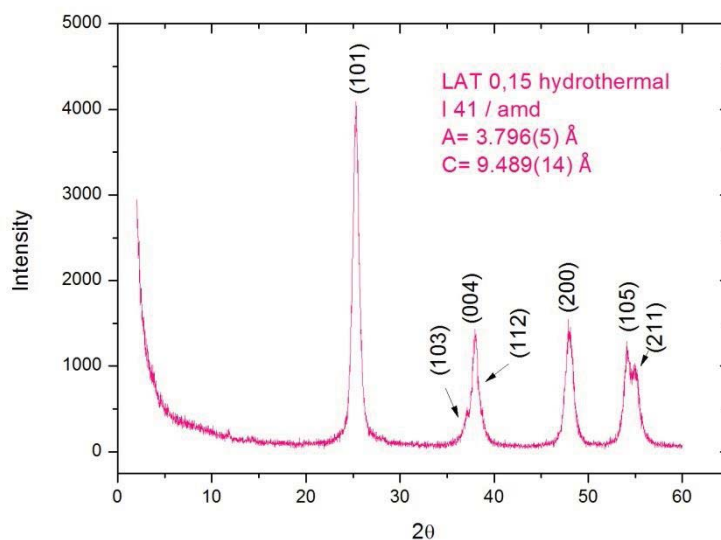


Рисунок 2 Рентгенограмма для образца с содержанием лития $x=0,15$

Необходимо заметить, что в ходе работы помимо замещенных оксидов титана был изготовлен один образец, в котором отсутствовал оксид алюминия $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{TiO}_2$ (LOTO). На рисунке 3 приведена дифрактограмма этого образца

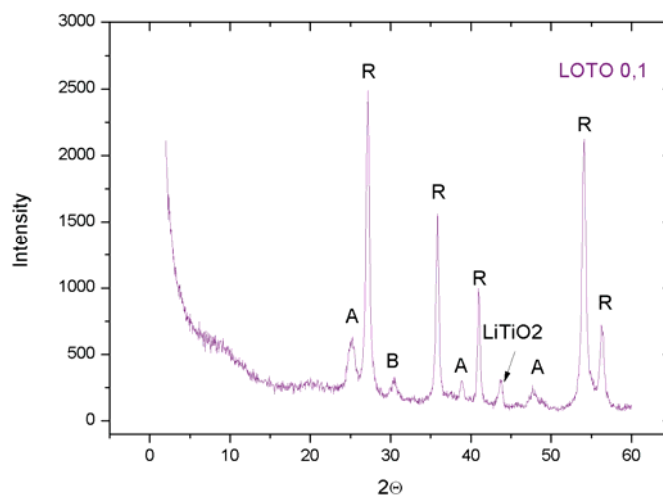


Рисунок 3 Рентгенограмма образца без алюминия

Буквами А, В, R соответственно обозначены рефлексы соответствующие анатазу, брукиту и рутилу. В ходе сравнения этой дифрактограммы с другими, полученными в ходе исследования образцов, содержащих алюминий можно сделать вывод о том, что алюминий играет важную роль в процессе кристаллизации оксида титана.

На рисунке 4 представлена зависимость параметра кристаллической решетки a от содержания лития. Видно, что при увеличении количества лития, параметр a уменьшается.

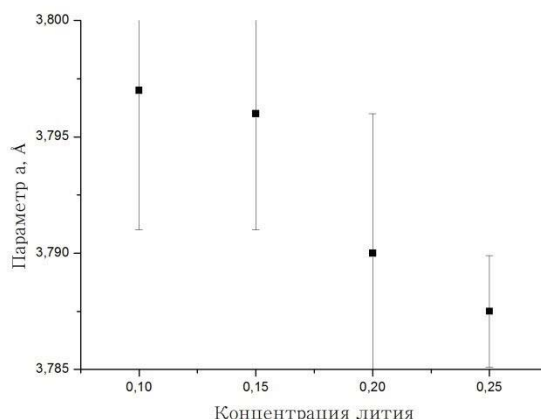


Рисунок 4 Изменение параметра a от концентрации лития

На рисунке 5 представлена зависимость изменение параметра c от содержания лития. При увеличении концентрации лития от 0,15 до 0,25 параметр c уменьшается, а при переходе от 0,1 до 0,15 незначительно увеличивается.

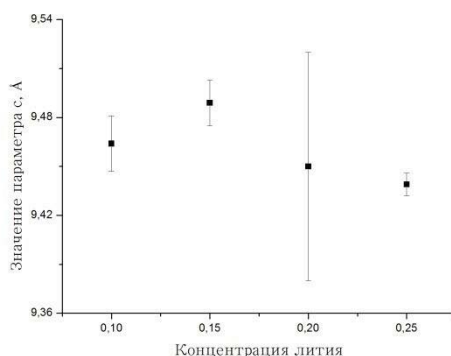


Рисунок 5 Изменение параметра c от концентрации лития

По формуле Шеррера был произведен оценочный расчет области когерентного рассеяния, которая соответствует размерам кристаллитов.

$$D = \frac{0,94\lambda}{\beta_{2\theta} \cos(\theta)}$$

где λ - длина волны рентгеновского излучения, в данном случае $\lambda=1,5406\text{Å}$, $\beta_{2\theta}$ - ширина пика на половине максимума интенсивности (в радианах), θ - угол на котором находится пик (в радианах).

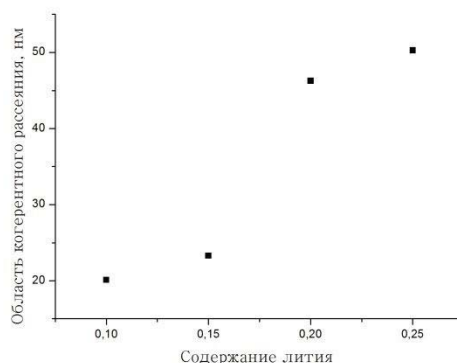


Рисунок 6 Изменение области когерентного рассеяния от концентрации лития

На рисунке 6 представлена зависимость изменения области когерентного рассеяния от содержания лития для не кислых образцов. В целом, при увеличении концентраций лития ОКР, а значит размеров кристаллитов увеличивается.

Просвечивающая электронная микроскопия

По данным просвечивающей электронной микроскопии для образца $x=0,1$ изготовленного с добавлением кислоты, данный порошок представляет собой пластинки. По результатам статистической обработки полученные частицы имеют средний размер 12 нанометров.

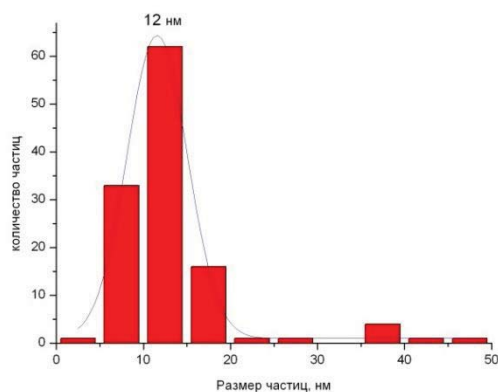
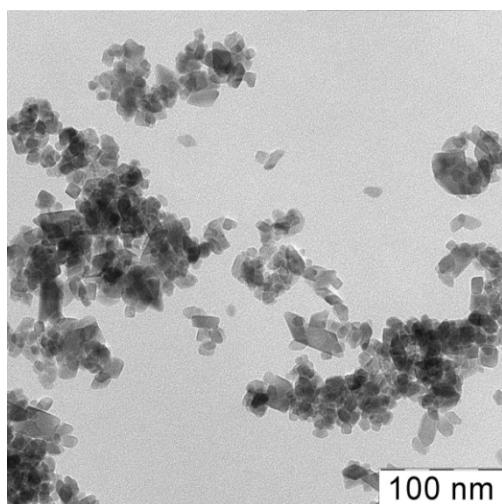


Рисунок 7 Микрофотография образца с содержанием лития 0,1

Спектроскопия электрохимического импеданса

Электрохимические измерения производились с блокирующими угольными электродами. На рисунке 8 представлена эквивалентная схема, которая описывает процессы, происходящие в электролите, при приложении к нему переменного тока.



Рисунок 8 Эквивалентная схема твердого электролита

Резистор R1 отвечает за сопротивление контактов, R4 – объемное сопротивление, R2 – поверхностное сопротивление, C2 – объемная емкость, C1 – емкость поверхности, W – элемент Варбурга. Под воздействием переменного тока в приэлектродном пространстве образуется зависящий от времени (от частоты смены направления тока) диффузионный слой. Процессы окисления-восстановления на поверхностях электродов связаны с диффузионной доставкой/отводом ионов из или в объем раствора. В этом случае дополнительно возникает так называемый импеданс Варбурга, обозначаемый специальным символом W, который подразумевает последовательное соединение сопротивления R и емкости C зависящих от частоты ω . В данной работе уделяется особое внимание поверхностной проводимости, ведется расчет только значений R2.

Экспериментально найденная зависимость проводимости от температуры отвечает уравнению Аррениуса:

$$\sigma_{Li} T = A e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (1)$$

где E_a – энергия активации, A – некоторая константа, T – абсолютная температура, R – универсальная газовая постоянная.

На рисунке 9 показан график зависимости значений проводимости от концентрации лития.

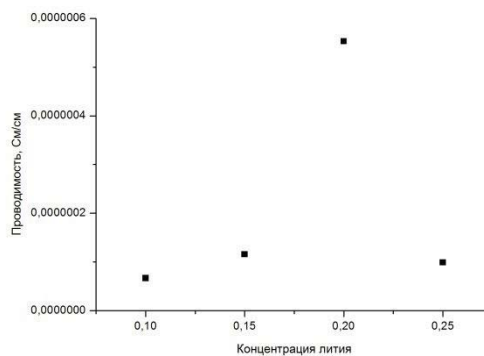


Рисунок 9 Изменение проводимости от содержания лития

Видно, что максимальное значение достигается при содержании лития $x=0,2$ равно $6,8 \cdot 10^{-7}$ См/см.

На рисунке 10 представлен график зависимости литиевой проводимости для образцов полученных с добавлением кислоты.

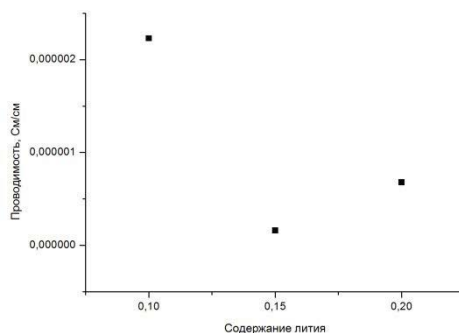


Рисунок 10 Изменения значения проводимости от содержания лития для образцов с добавлением кислоты

Заметим, что в данном случае изменение проводимости обратно полученному в предыдущем случае: проводимость образца с концентрацией 0,1 максимальна и составляет 2,23 мкСм/см.

Подвижность ионов характеризуется частотой на максимуме полуокружности на годографе. На рисунке 11 показана зависимость изменения частоты на максимуме полуокружности для некислых образцов. Заметим, что ход изменения частоты совпадает с изменением значений проводимости, что говорит о важной роли поверхностной проводимости во вкладе в её общее значение.

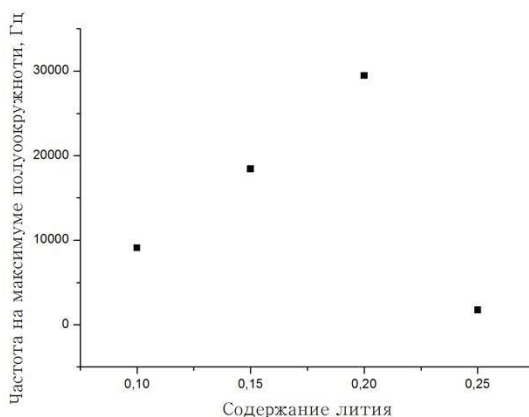


Рисунок 11 Изменение частоты на максимуме полуокружности от содержания лития

На рисунке 12 изображена зависимость частоты на максимуме полуокружности для образцов, изготовленных с применением кислоты. Как и в предыдущем случае, общий ход изменения совпадает с изменением проводимости. Необходимо отметить, что частоты для кислых образцов примерно на порядок больше по сравнению с некислыми, из чего можно

сделать вывод, что ионы лития в кислых образцах более подвижны, что согласуется с увеличением на порядок проводимости для кислых образцов.

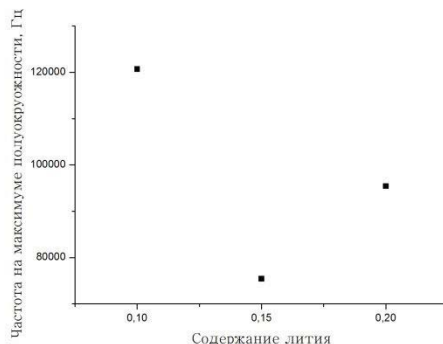


Рисунок 12 Изменение частоты на максимуме полуокружности для кислых образцов

На рисунке 13 представлен годограф для образца с наибольшим значением проводимости $\text{Li}_{0,1}\text{Al}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$

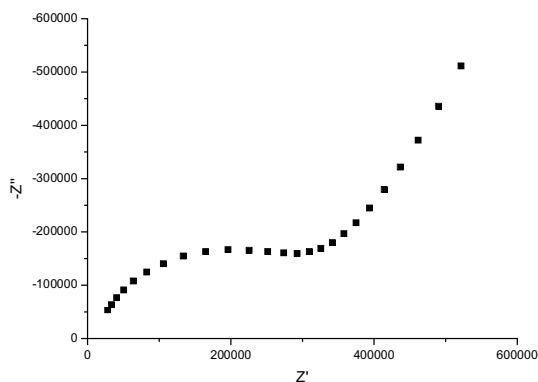


Рисунок 13 Годограф $\text{Li}_{0,1}\text{Al}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ изготовленный с добавлением кислоты

Отдельно надо отметить, что проводимость образца без алюминия составляет $2,8 \cdot 10^{-10}$ См/см, что существенно меньше по сравнению с остальными полученными образцами, что указывает на важную роль алюминия в процессе проводимости.

Выводы

- В ходе работы гидротермальным методом было синтезировано 8 образцов состава $\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ ($x=0,1-0,25$) при разных значениях pH. По данным РФА все кристаллизуются в тетрагональной сингонии со структурой анатаза.

- Исследована зависимость ионной проводимости от концентрации лития и pH синтеза. Максимальное значение образцов без добавления кислоты достигнуто при $x=0,2$ и составило $6,8 \cdot 10^{-7}$ См/см. Для образцов, при синтезе которых была добавлена кислота, проводимость достигла максимума при $x=0,1$ и составила $2,23$ мкСм/см.

- При переходе к образцам содержащим кислоту проводимость увеличивается на порядок, что, по-видимому, связано с улучшением контакта кристаллитов друг с другом.

- Алюминий играет важную роль в процессе кристаллизации и литиевой проводимости, так как в его отсутствии получается смесь различных кристаллических модификаций оксида титана, а литиевая проводимость уменьшается на три порядка.

Список литературы

1. Tarascon, J.-M.; Armand, M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries //Nature 2001, 414, 359-367
2. Kowalczyk I., Read J., Salomon M. Li-air batteries: a classic examples of limitations owing to solubilities. //Pure Appl. Chem., 2007, V. 79. P. 851-860.
3. Doble A., DiCarlo J., Abraham K.M. Non-aqueous lithium-air batteries with an advanced cathode structure. //Proc. 42nd Power Sources Conference, July 12 – 15 2006, Philadelphia session 4.3.
4. Younesi S.R., Ciosek K., Edstrom K. Lithium oxygen batteries: challenges and possibilities. //214th ECS Meeting, October 12 – 17 2008, Honolulu, 465.
5. J. B. Goodenough, Y. Kim. Challenges for Rechargeable Li Batteries.//Chemistry of Materials, 2009, article ASAP
6. J. Fu. Lithium ion conductive glass-ceramics. US Patent, 1997. 5,702,995.
7. S. Thokchom, B. Kumar. Water durable lithium ion conducting composite membranes from the $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ glass-ceramic//*Journal of The Electrochemical Society*, 2007, 154