

УДК 546.05, 546.06

О.О.НОРМАХМЕДОВ, О.А.БРЫЛЕВ*, А.ХОЛОВ, Х.Х.МУМИНОВ

**КРИОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
 $Li_{1+y}Mn_{2-2x}Co_xNi_xO_4$ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ**

*Физико-технический институт им. С.У.Умарова АН Республики Таджикистан,
Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

Поступила в редакцию 15.11.2017 г.

Впервые получены катодные материалы на основе $Li_{1+y}Mn_{2-2x}Co_xNi_xO_4$ криохимическим методом. Термообработка криохимических прекурсоров проводилась при температуре 400–800°C. С помощью методов рентгенофазового анализа (РФА) и растровой электронной микроскопии установлено, что образование шпинели отмечается уже при 400°C, а при 800°C наблюдаются признаки распада шпинели. Повышение температуры термического разложения от 400 до 800°C приводит к увеличению размера кристаллитов от 20- 50 до 300 – 500 нм.

Ключевые слова: криохимический синтез, катодные материалы, литий-ионные аккумуляторы.

Литий-ионные аккумуляторы занимают лидирующее место среди источников тока для мобильных устройств. Применение этих аккумуляторов в таких устройствах, как гибридные и электромобили, а также резервные источники питания, ограничивается требованием высокой мощности и плотности энергии. Эти ограничения в значительной степени определяются энергоёмкостью и кинетическими характеристиками положительного электрода (катада) литий-ионных аккумуляторов. Обе проблемы тесно связаны с вопросами безопасности, устойчивости работы и временем жизни аккумулятора.

С начала коммерциализации первых литий-ионных аккумуляторов число исследований, направленных на их усовершенствование, не уменьшается. Вместе с тем многие проблемы остаются нерешёнными. Возможны два пути повышения качества катодов (и в целом – энергоёмкости литий-ионных аккумуляторов). Первый – это поиск новых электрохимически активных фаз, энергоёмкость которых и кинетические характеристики превышают существующие, и второй путь – разработка многокомпонентных материалов на

Адрес для корреспонденции: Холов Алимахмад. 734063, Республика Таджикистан, г. Душанбе, ул. Айни, 299/1, Физико-технический институт АН РТ. E-mail: alikhlov@mail.ru

основе уже известных структур. В настоящей работе исследована возможность синтеза электрохимических активных фаз $\text{LiMn}_{1.95}\text{Co}_{0.025}\text{Ni}_{0.025}\text{O}_4$, $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.95}\text{Co}_{0.025}\text{Ni}_{0.025}\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{1.9}\text{Co}_{0.005}\text{Ni}_{0.005}\text{O}_4$ и $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{Co}_{0.005}\text{Ni}_{0.005}\text{O}_4$ криохимическим методом.

Литиевые источники тока функционируют благодаря образованию на поверхности лития пассивирующей пленки, предохраняющей металл от коррозии в растворителе. В связи с этим литиевые элементы обладают большим сроком сохранности. Однако, если для первичных источников явление пассивации имеет положительное значение, то при создании литиевых аккумуляторов на основе апротонных органических растворителей оно представляет собой серьезное препятствие [1].

Литиевые и литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) обладают более высоким рабочим напряжением и большей удельной емкостью по сравнению с другими видами аккумуляторов, они с успехом используются в различных портативных электронных приборах [2] и являются предметами на аккумуляторы для электромобилей. ЛИА основаны на комбинации анода из металлического лития или литированного углерода и катода на основе соединений лития и переходных металлов. Перенос ионов лития осуществляется с помощью литий-ионных электролитов. Наилучшими катодными материалами считаются LiCoO_2 , LiFePO_4 и LiMn_2O_4 , а также их производные.

В качестве активного материала положительного электрода за годы развития ЛИА интенсивно исследован LiCoO_2 . Достоинства и недостатки материалов на его основе, их структура и методы синтеза подробно рассмотрены в [3].

Среди катодных материалов, получивших признание потребителей, можно выделить предложенный Дж. Гуденафом и др. LiFePO_4 [4].

Одними из перспективных катодных материалов являются шпинели на основе LiMn_2O_4 . Эти соединения характеризуются высокими значениями потенциала разряда (4В), удельной емкостью в районе 120 мАч/г, дешевизной и безопасностью. Основными недостатками данных материалов являются, во-первых, деградация вещества при циклировании и, во-вторых, возможность фазового перехода в LiMnO_2 за счет возникающего эффекта Яна-Теллера из-за образования Mn^{3+} . Одним из решений данной проблемы является создание смешанных оксидов, изоструктурных LiMn_2O_4 состава $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($M = \text{Cr, Co, Fe, Ni, Cu}$), которые функционируют при напряжении, близком к 4.7-4.8 В [5,6].

Методы синтеза прекурсоров, а также их дальнейшая термическая обработка значительно влияют на свойства полученных материалов. Криохимический метод нашел широкое применение для получения различных ультрадисперсных оксидных материалов и неорганических солей [7,8], а также для получения катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов. Он перспективен и для сложных органических соединений. Способ можно использовать не только для водных, но и неводных растворов, а также смесей вода – неводный растворитель.

Для приготовления растворов солей переходных металлов использовались следующие реактивы: $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (чда), $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ч),

$Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ (чда). Для определения содержания воды в ацетатах никеля и кобальта ($Ni(CH_3COO)_2 \cdot nH_2O$ $Co(CH_3COO)_2 \cdot nH_2O$) был выбран гравиметрический метод. Навески вещества взвешивали, помещали их в предварительно взвешенные тигли и ставили в муфельной печи при температуре $900^\circ C$ в течение 2 часов.

Таблица 1

Определение содержания воды в $Ni(CH_3COO)_2 \cdot nH_2O$ и $Co(CH_3COO)_2 \cdot nH_2O$ гравиметрическим методом.

$M_{\text{тигла}}, \text{г}$	Масса навески до нагрева, г	Масса навески и после нагрева, г	% потеря	n
$Ni(CH_3COO)_2 \cdot nH_2O$				
5.8425	0.4997	0.1535	69.28	3.692
5.1872	0.5196	0.1590	69.40	3.744
4.4603	0.5209	0.1590	69.48	3.778
$Co(CH_3COO)_2 \cdot nH_2O$				
5.4616	0.5267	0.1870	64.50	2.730
5.8767	0.4811	0.1710	64.46	2.716
5.9341	0.5393	0.1913	64.53	2.742

Как видно (табл.1), количество воды в ацетате никеля составляет $n=3.738$, а в ацетате кобальта - $n=2.729$. Определение концентрации Mn^{2+} в растворе нитрата марганца проводилось следующим образом: в мерной колбе объемом 1 л готовили раствор нитрата марганца концентрацией ~ 0.2 М. Затем из колбы отбирали аликвоты (20 мл), которые переносили в стаканы, добавляли дистиллированной воды до объема примерно 100 мл. После этого к раствору прибавляли 10 г хлорида аммония и 1.5 г дигидрофосфата аммония, в результате из раствора выпадал белый осадок. Далее раствор с осадком в течение 10 мин кипятили для более полного осаждения пирофосфата марганца ($Mn_2P_2O_7$), при необходимости добавляли аммиак для создания щелочной среды и отфильтровывали осадок на бумажном фильтре. Высушив фильтры с осадком в сушильном шкафу при температуре $110^\circ C$, помещали их в предварительно взвешенные алундовые тигли и ставили в муфельную печь для прокаливания при температуре $1100^\circ C$ в течение 2 часов. Прокаленные тигли с осадком взвешивали и определяли реальную концентрацию марганца.

Таблица 2

Определение концентрации Mn^{2+} в приготовленном растворе

№	$M_{\text{тигла}}, \text{г}$	$M_{\text{осадка}}, \text{г}$	C, М
1	74.5063	0.4587	0.155
2	113.3979	0.4211	

Для приготовления растворов сначала посушивали порошок Li_2CO_3 при $200^\circ C$, определяли содержание воды в ацетатах никеля и кобальта. Затем в соответствии с реакцией: $Li_2CO_3 + 2CH_3COOH = 2LiCH_3COO + CO_2 + H_2O$ получали ацетат лития и готовили 1 л 0.4М раствора и 0.5 л 0.4 М раствора ацетата никеля и кобальта для получения фаз: $LiMn_{1.95}Co_{0.025}Ni_{0.025}O_4$, $Li_{1.1}Mn_{1.95}Co_{0.025}Ni_{0.025}O_4$, $LiMn_{1.9}Co_{0.05}Ni_{0.05}O_4$, $Li_{1.1}Mn_{1.9}Co_{0.05}Ni_{0.05}O_4$, которые смешивались для приготовления растворов в стехиомет-

рическом соотношении. Далее приготовленные растворы распылялись при перемешивании в жидком азоте с помощью форсунки и полученные криогрануляты проходили сублимацию в камере сублимационной сушилки в интервале температур от -70 до $+20^{\circ}\text{C}$. Затем проводили отжиг в интервале температур от 400 до 800°C в муфельной печи на воздухе.

Исследование образцов методом рентгенофазового анализа проводили на дифрактометре с вращающимся анодом Rigaku D/MAX 2500 в режиме отражения (геометрия Брегга – Брентано) с использованием $\text{CuK}_{\alpha\text{ср}}$ излучения ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) и графитового монохроматора. Параметры съемки: интервал углов $10-90^{\circ}$, шаг по 2θ - 0.02° , скорость регистрации спектров – $5^{\circ}2\theta/\text{мин}$. Обработку дифрактограмм и уточнение параметров кристаллической решетки проводили в пакете программ Win XPow.

Исследование микроструктуры образцов проводили на растровом электронном микроскопе Leo Supra 50VP при ускоряющем напряжении 7 кВ . Увеличение при съемке микрофотографий составляло от $\times 1000$ до $\times 200000$.

По результатам РФА было установлено, что основным продуктом отжига солевых прекурсоров является шпинель LiMn_2O_4 вне зависимости от температуры отжига.

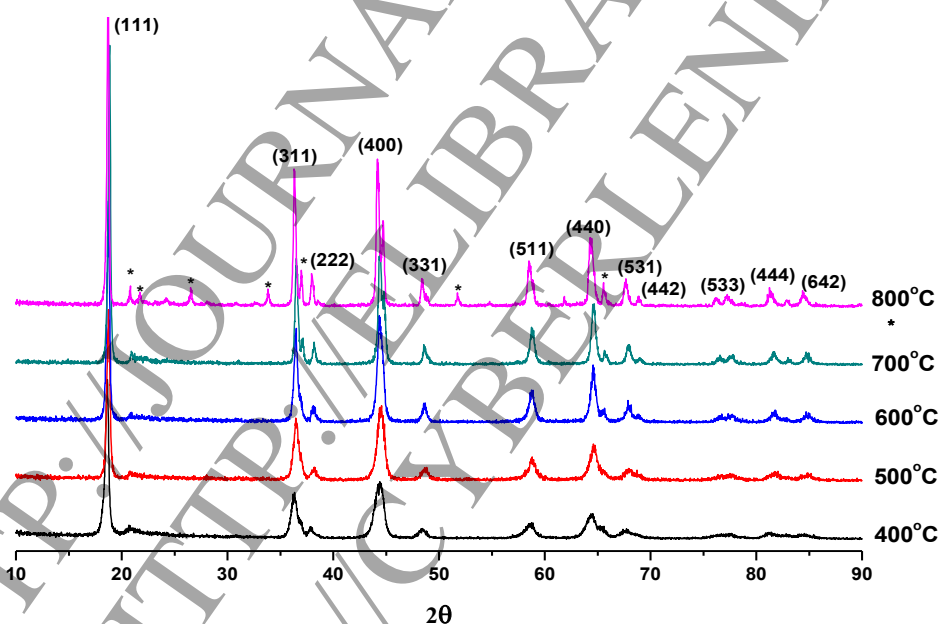


Рис. 1. Рентгенограммы образца $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.95}\text{Co}_{0.025}\text{Ni}_{0.025}\text{O}_4$, полученные при температуре от 400 до 800°C .

По данным РФА установлено, что уже при температуре отжига 400°C происходит образование шпинели, при 700°C происходит ее упорядочение, а при 800°C появляются новые пики (фазы), которым, вероятно, соответствует Li_2MnO_3 (рис. 1.). Это говорит о том, что при 800°C начинается разложение шпинели.

Сравнение образцов разного катионного состава, полученных при 700°C, показывает, что различий между ними практически нет (рис. 2.). Основным продуктом во всех случаях является шпинель $\text{Li}_{1+x}(\text{Mn},\text{Ni},\text{Co})_2\text{O}_4$. Имеется также небольшое количество примесных фаз, состав которых не зависит от состава образца.

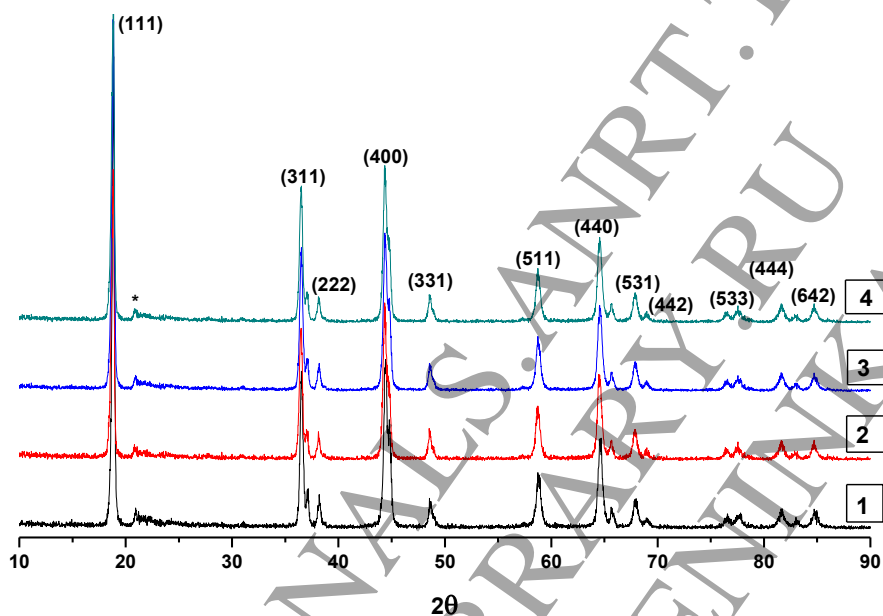


Рис. 2. Рентгенограммы образцов $\text{LiMn}_{1.95}\text{Co}_{0.025}\text{Ni}_{0.025}\text{O}_4$ (1), $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.95}\text{Co}_{0.025}\text{Ni}_{0.025}\text{O}_4$ (2), $\text{LiMn}_{1.9}\text{Co}_{0.05}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_4$ (3) и $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{Co}_{0.05}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_4$ (4), полученных при 700°C.

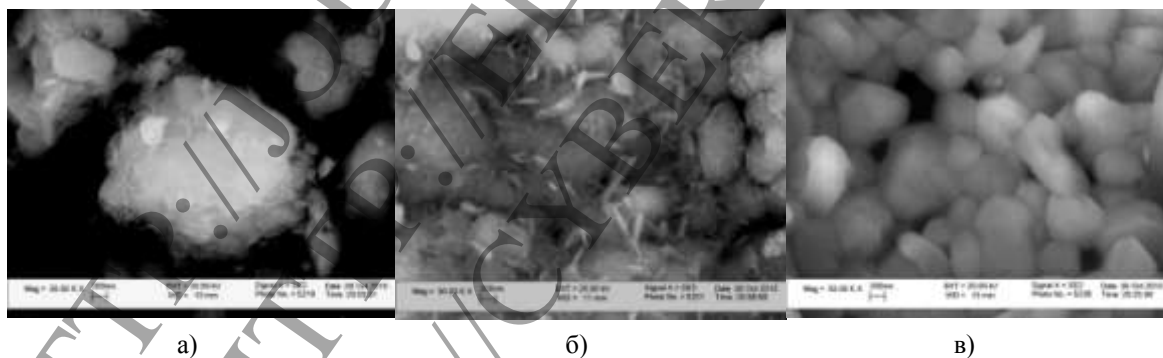


Рис. 3. Результаты анализа РЭМ образцов $\text{LiMn}_{1.9}\text{Co}_{0.05}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_4$, полученных при а) 400°C, б) 600°C, в) 800°C.

Из результатов анализа данных растровой электронной микроскопии порошков $\text{LiMn}_{1.9}\text{Co}_{0.05}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_4$, полученных при разной температуре, видно, что при 400°C образуются мелкие пластинчатые кристаллиты размером 20-50 нм, при 600°C размер кристаллитов увеличивается до 200-300 нм, а при 800°C размер кристаллитов меняется скачкообразно до 500 нм. Меняется и форма кристаллитов, они становятся округлыми и появляется огранка.

Таким образом, криохимическим методом синтезированы порошки литий марганцевых шпинелей с различными степенями замещения. Установлено, что образование шпинели при термическом разложении прекурсоров отмечается уже при 400°C, а при 800°C наблюдаются признаки распада шпинели для некоторых из синтезированных составов. Также установлены температуры термического разложения от 400 до 800°C, что приводит к увеличению размера кристаллитов от 20-50 до 300-500 нм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Брылёв О.А., Шляхтин О.А., Третьяков Ю.Д. Материалы для вторичных литиевых источников тока. – Журнал Материаловедение, М., 1999, №7, с. 25-32.
2. Scrosati B. Recent advances in lithium ion battery materials. – Electrochim. Acta, 2000, v.45, Issues 15-16, pp.2661-2466 pp.
3. Мохонина Е.В., Первов В.С. Дубасова В.С. Оксидные материалы положительного электрода литий-ионных аккумуляторов. – Успехи химии, 2004, т. 73, с. 1075
4. Padhi A.K., Nanjundaswamy K.S., Goodenough J.B. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries. – J. Electrochem. Soc, 1997, v. 144, pp.1188-1194.
5. Patoux S., Sannier L., Lirnier H., Reynier Y., Bourbon C., Jouanneau S., Le Cras F., Martinet S. High voltage nickel manganese spinel oxide for Li-ion batteries. – Electrochim. Acta, 2008, v. 52, pp.4137-4143.
6. Deng H., Belharouak I., Cook R.E., Wu H., Sun Y.K., Amine K. Nanostructured Lithium Nickel Manganese Oxides for Lithium-Ion Batteries. – Electrochim. Soc. 2010, v. 157, pp.447-452.
7. Гулевич В.И. Тепло- и массообмен при сублимационном обезвоживании растворов ферритобразующих солей (применительно к криохимическому методу синтеза): Автореф. дис... к.тех.н. – М.: МГУИЭ, 2004, 16 с.
8. Бражников С.М., Генералов М.Б., Трутнев Н.С. Вакуум-сублимационный способ получения ультрадисперсных порошков неорганических солей. – Химическое и нефтегазовое машиностроение, 2004, №12, с. 12-15.

О.О.НОРМАХМЕДОВ, О.А.БРИЛЕВ*, А.ХОЛОВ, Ҳ.Ҳ.МУМИНОВ

БО УСУЛИ КРИОХИМЯВИ ҲОСИЛ НАМУДАНИ МАВОДҲОИ КАТОДИ ДАР АСОСИ $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-2x}\text{Co}_x\text{Ni}_x\text{O}_4$ БАРОИ АККУМУЛЯТОРҲОИ ЛИТИЙ-ИОНӢ

Институти физикаю техникаи ба номи С.У.Умарови

Академияи илмҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон,

**Донишгоҳи Давлатии Москваи ба номи М.В.Ломоносов*

Маводҳои катодӣ дар асоси $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-2x}\text{Co}_x\text{Ni}_x\text{O}_4$ якумин бор бо усули криохимиявӣ ҳосил карда шудаанд. Маводҳои ҳосилкардашуда дар ҳарорати 400–800°C синтез кард шудаанд. Бо ёрии усулҳои рентгенфазавӣ ва микроскопияи электронӣ маълум карда шуд, ки ҳосилшавии шпинелҳо дар ҳарорати 400°C ба назар мерасад, ва дар 800°C бошад аломатҳои вайроншавии онҳо ба назар мерасад.

Инчунин бо мурури зиёд кардани харорати таъзияшавӣ аз 400 то 800°C, бо калон шудани андозаи кристаллитҳо аз 20-50 то 300-500 нм оварда мерасонад.

Калимаҳои калидӣ: синтези криохимӣ, маводҳои катодӣ, аккумуляторҳои литий-ионӣ.

O.O.NORMAHMEDOV, O.A.BRYLEV*, A.KHOLOV, KH.KH.MUMINOV

FREEZE DRYING SYNTHESIS OF $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{CO}_x\text{O}_4$ CATHODE MATERIALS FOR LITHIUM-ION BATTERIES

*S.U.Umarov Physical-Technical Institute, Academy of Science of the Republic of Tajikistan,
Lomonosov Moscow State University

For the first time, cathode materials based on $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-2x}\text{Co}_x\text{Ni}_x\text{O}_4$ were obtained by freeze dried method. The thermal decomposition of freeze drying precursors was carried out at 400–800°C. By using XRD and SEM techniques it was shown that at 400°C, the spinel formation begins, and at 800°C there are signs of breakdown of spinel. Also an increase in the temperature of thermal decomposition from 400 to 800°C leads to an increase in the size of the crystallites from 20-50 to 300-500 nm.

Key words: freeze drying synthesis, cathode materials, Li-ion batteries.