

На правах рукописи

Зотова Анна Евгеньевна

**МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ КАТОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ
ЭНЕРГОЕМКИХ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2013

**Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении
науки Институте общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова Российской академии наук и
Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении
высшего профессионального образования Московском государственном
машиностроительном университете**

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Первов Владислав Серафимович

Официальные оппоненты: доктор химических наук
Кулова Татьяна Львовна

доктор химических наук, профессор
Маренкин Сергей Федорович

Ведущая организация: Московский государственный
университет им. М.В.Ломоносова

**Защита диссертации состоится «12» декабря 2013 г. в 11⁰⁰ часов на заседании
диссертационного совета Д 002.021.02 при Институте общей и неорганической
химии им. Н.С. Курнакова РАН по адресу: 119991, ГСП-1, г. Москва,
Ленинский проспект, д. 31.**

**С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института общей и
неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН. Автореферат см. на сайте
www.igic.ras.ru и на сайте ВАК.**

Автореферат разослан «12» ноября 2013 г.

**Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук, доцент**

Л.И. Очертянова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) занимают лидирующее место среди источников тока для мобильных устройств. Применение ЛИА 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 энергоемкостью и кинетическими характеристиками положительного электрода (анода) ЛИА. Обе проблемы тесно связаны с вопросами безопасности и устойчивости (временем жизни аккумулятора).

С начала коммерциализации первых ЛИА число исследований, направленных на их усовершенствование, не уменьшается. Вместе с тем многие проблемы остаются нерешенными. Возможны два пути повышения качества анодов (и в целом – энергоемких ЛИА). Первый путь – поиск новых электрохимически активных фаз, энергоемкость которых и кинетические характеристики превышают существующие. Вторым путем – разработка многокомпонентных материалов на основе уже известных структур. Этот путь был использован в данной работе. В настоящей работе исследована возможность повышения кинетических характеристик многокомпонентных анодных материалов путем формирования композитов на основе известных электрохимически активных фаз LiFePO_4 , LiMn_2O_4 , и $\text{LiCo}_{0.18}\text{Ni}_{0.82}\text{O}_2$. Твердые растворы и композиты обладают важным преимуществом перед индивидуальными соединениями, поскольку транспортные, электрохимические и другие физико-химические свойства таких материалов могут быть изменены в широких пределах за счет варьирования состава, морфологии, размеров частиц и микроструктуры.

Разработка способов совершенствования анодных материалов ЛИА лежит в русле современных исследований и является актуальной.

Цель настоящей работы – поиск оптимальных путей повышения качества материалов на основе известных электрохимически активных фаз, используемых для анодов ЛИА. При анализе литературы были обоснованы предположения перспективности путей создания многокомпонентных твердых растворов и композитов, содержащих неавтономные фазы – аморфизированные структуры на межзеренных и межфазных границах, а также разработка условий синтеза и стабилизация полученных материалов.

В соответствии с целью работы была поставлена задача экспериментальной проверки этих предположений на основе применения двух подходов к синтезу многокомпонентных материалов:

1. Синтез и физико-химическое исследование серии композитов различного состава в системах $\text{LiFePO}_4\text{--LiMn}_2\text{O}_4$ и $\text{LiFePO}_4\text{--LiNo}_{0.82}\text{Co}_{0.18}\text{O}_2$, приготовленных из смесей ультрамелкозернистых компонентов. Исследование влияния ультразвукового воздействия при синтезе композитов на формирование межзеренных дефектных структур срастания на границах фаз и функциональные свойства композитов.

2. Синтез и физико-химическое исследование метастабильных твердых растворов $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{(1-y)/2}\text{Mn}_{(1-y)/2}\text{O}_2$ ($x = 0.88\text{--}1.12$; $y = 0.2\text{--}0.62$). Определение областей гомогенности, оптимальных соотношений и условий синтеза с точки зрения их функциональных свойств.

3. Была также поставлена задача стабилизации катодных материалов на основе твердых растворов $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{(1-y)/2}\text{Mn}_{(1-y)/2}\text{O}_2$ ($x = 0.88\text{--}1.12$; $y = 0.2\text{--}0.62$) для уменьшения их деградации в процессе эксплуатации путем модифицирования поверхности. Определение оптимального состава поверхностно-модифицирующей добавки, условий ее нанесения и возможного механизма действия нанесенного покрытия.

Научная новизна. 1. С целью получения композитов на основе известных электрохимически активных фаз с формированием дефектных структур на межфазных границах и повышения диффузионной подвижности ионов лития композитов и, как следствие, повышения рабочих характеристик катодов впервые предложено использовать ультразвуковую обработку.

Показано, что катодные материалы на основе композитов $\text{LiFePO}_4\text{--LiMn}_2\text{O}_4$ и $\text{LiFePO}_4\text{--LiNo}_{0.82}\text{Co}_{0.18}\text{O}_2$, полученных предложенным методом, обладают лучшими электрохимическими характеристиками, чем исходные компоненты, и устойчивы в интервале температур работы ЛИА. Установлено, что свойства композитов зависят от плотности ультразвукового поля. Экспериментально подтверждено повышение проводимости в композитах $\text{LiFePO}_4\text{--LiMn}_2\text{O}_4$.

2. Впервые проведено систематическое сравнительное физико-химическое исследование влияния метода и условий синтеза на свойства твердых растворов $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{(1-y)/2}\text{Mn}_{(1-y)/2}\text{O}_2$ ($x = 0.88\text{--}1.12$; $y = 0.2\text{--}0.62$) (фазовую устойчивость, морфологию, гранулометрический состав, насыпную плотность, структурное совершенство кристаллов, кристаллохимические параметры) и качество катодов на их основе, и подобраны оптимальные состав и условия получения.

Разработана и изготовлена установка для проведения синтеза образцов с автоматическим поддержанием параметров с помощью контроллера, управляемого персональным компьютером.

3. Разработан новый тип смешанного нанопокрyтия на основе оксида алюминия и углерода и метод его нанесения на поверхность катодных материалов составов $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ и $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$. Результаты исследования свидетельствуют в пользу того, что улучшение электрохимических характеристик материала с покрытием происходит за счет механизма подавления фазового перехода в процессе циклирования.

Практическая значимость работы. Метод формирования композитов с применением ультразвуковой обработки из электрохимически активных соединений может быть использован для получения катодных материалов с улучшенными электрохимическими характеристиками, что подтверждено электрохимическими испытаниями.

Метод получения твердых растворов состава $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{(1-y)/2}\text{Mn}_{(1-y)/2}\text{O}_2$ ($x = 0.88-1.12$; $y = 0.2-0.62$) и метод нанесения нанопокрyтия на основе оксида алюминия и углерода на поверхность катодных материалов внедряются в производство по условиям Госконтракта: «Разработка метода синтеза тройного литиевого оксида переходных металлов и метода нанесения защитных покрытий на двойной и тройной литиевые оксиды переходных металлов».

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Пути повышения кинетических характеристик многокомпонентных катодных материалов. На основании анализа современных теоретических представлений о скорости диффузии иона лития в организованных структурах электрохимически активных фаз, обоснован подход к созданию многокомпонентных катодов ЛИА, учитывающий кинетические преимущества аморфизированных неавтономных фаз – использование композиционных материалов и твердых растворов.

2. Результаты физико-химического исследования двух серий композитов $\text{LiFePO}_4\text{-LiMn}_2\text{O}_4$ и $\text{LiFePO}_4\text{-LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.18}\text{O}_2$ и влияния их состава и условий получения на функциональные свойства – электрохимические характеристики катодов на их основе.

3. Результаты физико-химического исследования влияния метода и условий синтеза твердых растворов $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{(1-y)/2}\text{Mn}_{(1-y)/2}\text{O}_2$ ($x = 0.88-1.12$; $y = 0.2-0.62$) на их свойства (фазовую устойчивость, морфологию, гранулометрический состав, насыпную

плотность, структурное совершенство кристаллов, кристаллохимические параметры) и их связь с электрохимическими характеристиками.

4. Результаты исследования влияния поверхностного модифицирования полученных материалов на их физико-химические и функциональные свойства. Новый тип поверхностного покрытия и метод его получения. Данные по исследованию механизма действия полученного покрытия, улучшающего электрохимические характеристики материалов.

Личный вклад автора. Автором выполнена экспериментальная работа по определению оптимальных методов и условий синтеза твердых растворов и композиционных материалов, их получению и подготовке образцов для физико-химических исследований. Диссертантом проведены обработка, анализ и интерпретация полученных результатов, сформулированы выводы, подготовлены материалы для публикаций и сформулированы положения, выносимые на защиту.

Апробация работы. Основные результаты были представлены на XI Международной конференции "Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах" (Россия, Новочеркасск, 2010 г.), II Международной конференции по химии и химической технологии (Армения, Ереван, 2010 г.), XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Россия, Волгоград, 2011 г.), VI Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием "Менделеев 2012" (Россия, Санкт-Петербург, 2012 г.), XII Международной конференции "Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах" (Россия, Краснодар, 2012 г.), VI конкурсе проектов молодых ученых (Россия, Москва, 2012 г.), XV Всероссийском симпозиуме с участием иностранных ученых «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности» (Россия, Москва – Клязьма, 2013 г.). Работа поддержана РФФИ (гранты №№ 09-03-00507, 11-03-00412, 11-03-12094, 12-03-00756), Министерством промышленности и торговли РФ (ГК-№ 11411.1000400.11.216 от 16 декабря 2011 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 9 печатных работ, в том числе 2 статьи в рецензируемых журналах, входящих в перечень изданий ВАК РФ, 7 тезисов докладов на российских и международных конференциях, и 1 работа, доступная в электронной версии (DOI: 10.1002/cphc.201300724).

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка

цитируемой литературы. Работа изложена на 138 страницах, включает 12 таблиц, 42 рисунка. Список цитируемой литературы содержит 203 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение. Во введении обосновывается актуальность темы исследования, сформулированы цели и задачи работы.

1. Обзор литературы. В обзоре литературы рассмотрены транспортные характеристики основных однофазных катодных материалов, используемых в ЛИА (в рамках термодинамических и кинетических моделей), и приведены известные методы их улучшения. Были проанализированы известные свойства многокомпонентных катодных материалов, как многокомпонентных однофазных катодных материалов, так и композиционных материалов. Рассмотрены методы модифицирования поверхности известных катодных материалов и его влияние на функциональные свойства.

2. Экспериментальная часть. Во второй главе описаны методы и условия синтеза композитов на основе нескольких электрохимически активных фаз, многокомпонентных однофазных катодных материалов, а также методы получения нанопокровов на полученных катодных материалах.

Исследование синтезированных образцов – катодных материалов (однофазных и композиционных) и катодных материалов с покрытием на поверхности проводили методами рентгенофазового анализа на автоматическом дифрактометре D8 Advance (Bruker)¹ и дифрактометре ДРОН-3², электронной микроскопии на полевом эмиссионном растровом электронном микроскопе JSM-6700F с приставкой энергодисперсионного микроанализатора JED-2300F фирмы «Jeol»³ и сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss NVision 40 с приставкой для микроанализа Oxford Instruments⁴, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре PHI 5500 ESCA фирмы Physical Electronic³, атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP) на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой IRIS Advantage “Thermo Jarrell Ash” (США)⁴, термического анализа (дифференциально-сканирующей калориметрии) на термоанализаторе TA-4000 Mettler⁴. Измерение удельной поверхности порошков катодных материалов проводили с помощью анализатора удельной поверхности «Сорбтометр М» производства ЗАО «КАТАКОН»⁴. Синтез образцов

¹ Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

² ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН.

³ Центр коллективного пользования МИСиС.

⁴ ИОНХ РАН

с ультразвуковой обработкой проводили с применением ультразвукового генератора УЗГ–1–1М ПМС–1⁴. Образцы гомогенизировали вручную в агатовой ступке и с помощью механической ступки Pulverisette 2 (Fritch). Электрохимические испытания образцов были проведены в лабораторных ячейках с литиевым анодом⁵. Катодная масса для рабочих электродов готовилась смешением 86–93% активного материала, поливинилидендифторида в качестве связующего и ацетиленовой сажи в качестве электропроводящей добавки. Полученную активную массу наносили на алюминиевую фольгу и высушивали для удаления следов воды. Электрохимические измерения проводили во фторопластовых макетах элементов. В качестве электролита использовали 1М раствор LiPF_6 в смеси этиленкарбонат–диэтилкарбонат–метилэтилкарбонат (1:1:1) Зарядно-разрядные характеристики снимались в гальваностатическом режиме при различной плотности тока в интервале напряжений 3.0–4.5 В.

3. Обсуждение результатов.

3.1. Композиционные катодные материалы. При синтезе композитов в системах $\text{LiFePO}_4\text{--LiMn}_2\text{O}_4$ и $\text{LiFePO}_4\text{--LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.18}\text{O}_2$ был использован способ, предполагающий их получение из уже сформированных компонентов. Учитывалось, что вследствие близости структурных характеристик получение межзеренных дефектных структур срастания (неавтономных фаз) возможно при механических (ультразвуковых) воздействиях на гомогенизированные ультрадисперсные смеси компонентов.

Исследованы две серии композитов на основе LiFePO_4 и LiMn_2O_4 (серия FM) и LiFePO_4 , $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.18}\text{O}_2$ (серия FNC). Изучена зависимость электрохимических характеристик катодов на их основе от состава и условий получения материалов. Предложенные методы синтеза опираются на анализ структур композитов, выводы супрамолекулярной модели эвтектик и экспериментальные данные, полученные ранее при исследовании релаксационных процессов фазовых переходов в неорганических супраструктурах «гость-хозяин».

3.1.1. Композиционные катодные материалы серии FM. Изучен эффект ультразвукового воздействия с различной плотностью поля в разных средах на электрохимические свойства образцов серии FM. Образцы эквимольного состава подвергали УЗ обработке в среде изооктана и этиленгликоля при разной плотности УЗ поля.

⁵ ФГУП НИИ электроугольных изделий, г. Электроугли, лаборатория В.С Дубасовой.

Образец FM7 получен при наименьшей плотности энергии УЗ поля, FM8 – средней и FM9 – наибольшей. На рис. 1. представлены результаты циклирования образцов в сравнении с аддитивными данными.

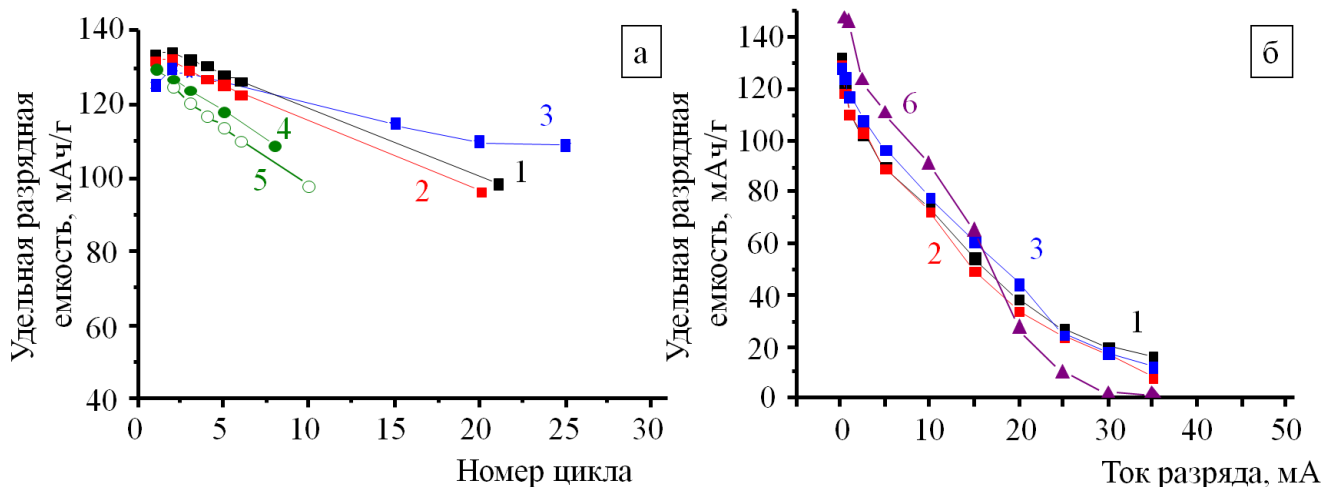


Рис.1. Сравнение зависимостей удельной разрядной емкости образцов с данными для исходных компонентов: (а) от номера цикла; (б) от тока разряда; где 1-FM7, 2-FM8, 3-FM9, 4- аддитивные значения для исходных компонентов, 5- аддитивные значения для исходных компонентов после УЗ обработки, 6- LiFePO_4 с ультразвуковой обработкой.

Из рис. 1а видно, что разрядные емкости композитов превышают аддитивные значения, рассчитанные для исходных компонентов, полученных в аналогичных испытаниях (с ультразвуковой обработкой и без нее). Причем ультразвуковая обработка с максимальной интенсивностью (рис.1а, линия 3) приводит первоначально к небольшому уменьшению разрядной емкости, но ее падение с увеличением числа циклов для этого образца меньше, чем для образцов FM7 и FM8, полученных при меньших плотностях энергии ультразвукового поля (рис. 1а, линии 1 и 2, соответственно).

Вероятно, увеличение дефектности на межфазных границах композитов повышает скорость диффузии ионов лития и приводит к большей удельной емкости за счет большей степени извлечения лития при той же скорости циклирования.

Зависимость разрядной емкости от тока разряда для образцов серии FM представлены на рис. 1б. Скоростные характеристики композитов практически не зависят от интенсивности УЗ обработки и близки по значениям, однако, все образцы лучше циклируются при высоких скоростях по сравнению с исходными компонентами. Для сравнения на графике приведена соответствующая зависимость для LiFePO_4 после ультразвуковой обработки (рис. 1б, линия 6).

Эти данные согласуются с измерениями проводимости катодных материалов серии FM двухэлектродным методом в сухом боксе. Проведенные измерения общей проводимости композитов выявили ее увеличение с увеличением интенсивности ультразвуковой обработки. Так, для образца FM7 проводимость $\sigma = 100 \cdot 10^{-7} \text{См} \cdot \text{см}^{-1}$, для FM8 – $109.6 \cdot 10^{-7} \text{См} \cdot \text{см}^{-1}$ и для FM9 – $252.9 \cdot 10^{-7} \text{См} \cdot \text{см}^{-1}$. При этом величины проводимости образцов превышали соответствующие аддитивные значения приблизительно в 3–4 раза. Возрастание ионной проводимости в композитах, по-видимому, связано с формированием на межфазных границах аморфной фазы с повышенной ионной проводимостью в результате ультразвукового воздействия и может объяснить данные электрохимического тестирования.

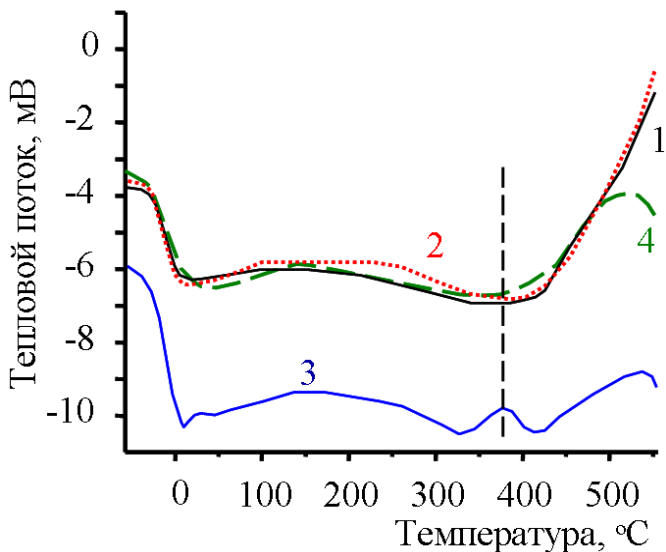


Рис. 2. Зависимости теплового потока от температуры для композитов FM7 с минимальной УЗ обработкой (1) и FM8 с промежуточной УЗ обработкой (2) в сравнении с данными для исходных компонентов LiMn_2O_4 (3), LiFePO_4 (4), подвергнутых аналогичной УЗ обработке.

На рис. 2 представлены результаты исследования методом ДСК для композитов FM7, FM8 и исходных компонентов LiMn_2O_4 и LiFePO_4 с УЗ обработкой. Для всех образцов наблюдаются эндотермические эффекты с максимумами в интервале температур от 8 °C до 49 °C. Для литий-марганцевой шпинели характерен выраженный экзотермический эффект с максимумом при температуре 377.2 °C, отсутствующий у композитов FM7 и FM8, что указывает на повышение стабильности структуры композиционного материала по сравнению с исходными компонентами.

3.1.2. Композиционные катодные материалы серии FNC. На образцах композитов на основе литий железа фосфата LiFePO_4 и смешанного оксида кобальта никеля лития $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.18}\text{O}_2$ (серия FNC) исследовали зависимость электрохимических свойств от состава композита (таблица 1). Композиты серии FNC были синтезированы в среде изооктана при одинаковом режиме ультразвуковой обработки.

Таблица 1. Соотношение компонентов в образцах серии FNC.

Название образца	Молярное соотношение $\text{LiFePO}_4/\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.18}\text{O}_2$	% масс.	
		LiFePO_4	$\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.18}\text{O}_2$
FNC7	1:1	61.7	38.3
FNC8	1:3	35.2	64.8

Результаты электрохимических испытаний образцов двух составов из полученных (FNC7 и FNC8) показаны на рис. 3, данные по составу представлены в табл. 1.

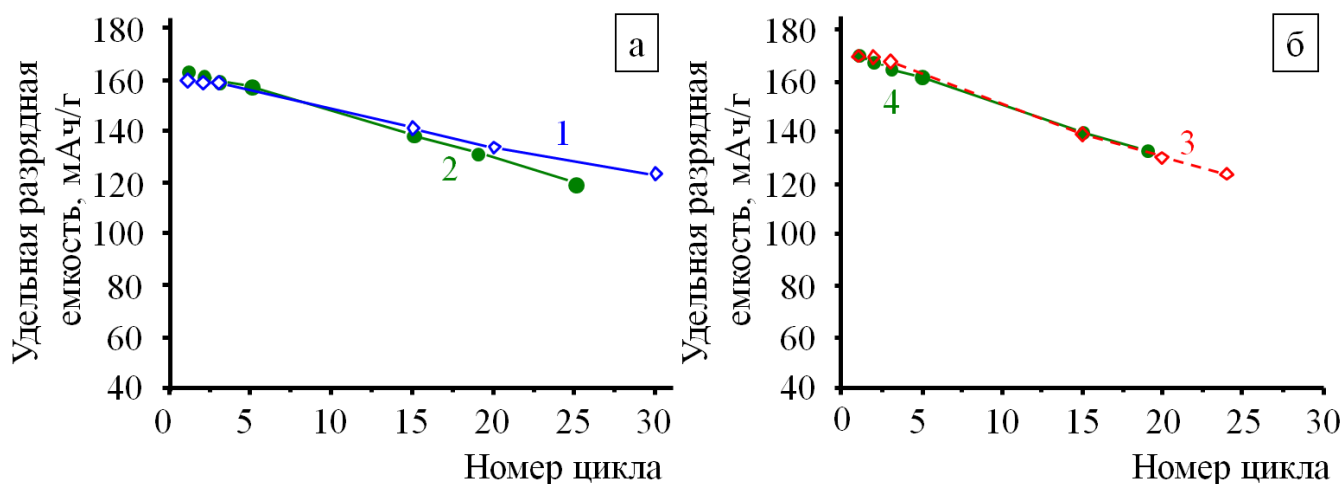


Рис. 3. Сравнение зависимостей разрядной емкости от номера цикла для композитов FNC7 (а, линия 1) и FNC8 (б, линия 3) с их аддитивными значениями (линии 2, 4).

Образец эквимольного состава (FNC7) обладает лучшими электрохимическими характеристиками по сравнению с образцом с меньшим содержанием LiFePO_4 . При дальнейшем циклировании удельная разрядная емкость образца FNC7 начинает превышать соответствующее аддитивное значение (рис. 3а), в то время как для образца FNC8 значения близки к аддитивным величинам (рис. 3б).

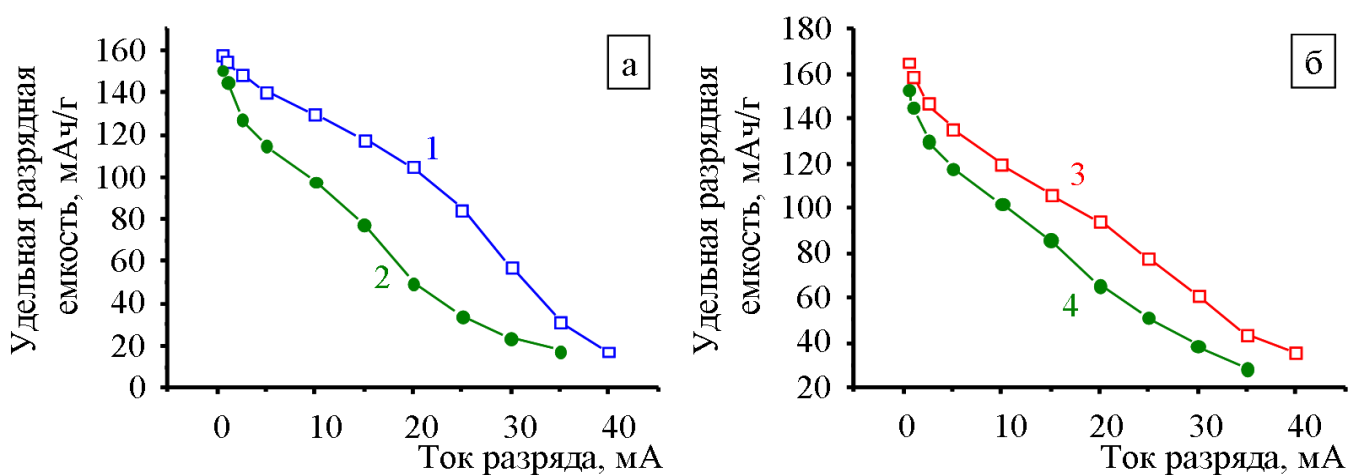


Рис. 4. Сравнение зависимостей разрядной емкости от тока разряда для композитов FNC7 (а, линия 1) и FNC8 (б, линия 3) с их аддитивными значениями (линии 2, 4).

Вместе с тем, скоростные характеристики образцов обоих составов превышают соответствующие аддитивные значения (рис. 4), при этом образец эквимольного состава также обладает лучшими характеристиками.

Таким образом, проведенные исследования показали, что метод формирования композитов из электрохимически активных соединений может быть применен для получения катодных материалов с улучшенными электрохимическими характеристиками.

3.2. Однофазные катодные материалы для литий-ионных аккумуляторов.

3.2.1. Разработка метода синтеза однофазных катодных материалов на основе тройных смешанных оксидов. Анализ литературы и патентов, и проведенные нами эксперименты показали, что наиболее подходящими, с точки зрения устойчивого циклирования, являются составы смешанных оксидов на основе никеля, кобальта и марганца, содержащие никель и марганец в равных долях. Исследовано влияние метода получения, морфологии и состава на физико-химические свойства твердых растворов общей формулы $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{(1-y)/2}\text{Mn}_{(1-y)/2}\text{O}_2$ ($x = 0.88-1.12$; $y = 0.2-0.62$). Для получения образцов использовали следующие варианты синтетических процедур: твердофазный синтез, золь-гель метод и комбинации различных вариантов метода соосаждения смешанных гидроксидов или карбонатов с последующим твердофазным синтезом с источником лития. При синтезе образцов твердофазным методом не удалось добиться воспроизводимых результатов, в ряде случаев образцы содержали примеси в виде индивидуальных соединений (LiNiO_2 , LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , Li_2MnO_3).

Образцы состава $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ были синтезированы золь-гель методом, составы $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ и $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ были получены различными модификациями метода соосаждения. Оба метода приводят к получению чистых однофазных образцов со слоистой структурой типа $\alpha\text{-NaFeO}_2$ (пр. гр. $R\text{-}3m$, № 166). Параметры кристаллической решетки синтезированных образцов согласуются с литературными данными. Для хорошо закристаллизованных образцов, полученных обоими методами, наблюдали расщепление дифракционных пар (006)/(012) и (018)/(110), которое является индикатором правильности слоистой структуры $R\text{-}3m$. Довольно высокое отношение интенсивностей пиков (003) и (104) (1.1–1.4) и отношение рассчитанных параметров решетки c/a (4.97–4.98) в образцах свидетельствуют об отсутствии (или малой степени) катионного смешения между ионами лития и трехвалентного никеля. Известно, что такое катионное смешение является одной из причин плохой циклируемости никель-содержащих оксидных катодных материалов. С увеличением времени отжига размер частиц несколько возрос, но степень

катионного смешения в образцах уменьшалась (отношение интенсивностей пиков I(003)/I(104) возрастало до 1.35–1.5).

3.2.1.1. Однофазные катодные материалы, синтезированные золь-гель методом. Размер частиц образцов тройного оксида, синтезированных золь-гель методом, после первичной обработки (выгорание органической части) составляет приблизительно 5-40 нм.

В табл. 2 приведены некоторые характеристики и данные по условиям синтеза образцов, полученных золь-гель методом.

На этой стадии образцы сильно аморфизированы и образуют рыхлые плоские пластины. На конечной стадии полученный порошок отжигали при температурах 900-950°C. Образцы, полученные этим методом, состояли из отдельных частиц, не склонных к образованию агломератов. Размеры частиц зависели как от скорости выгорания геля, так и от температуры и времени конечного отжига и находились в пределах от 140-150 до 600-800 нм.

Таблица 2. Характеристики и условия синтеза образцов тройного оксида.

№	Состав образца по анализу ICP AES	Температура (°C) и скорость выгорания органической части	Температура (°C) и время (час) конечного отжига	Qразр. мАч/г 7 цикл.; 4.5 В
1	$\text{Li}_{0.91}\text{Co}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.34}\text{O}_2$	400, медленно	900 (16)	135.3
2	$\text{Li}_{0.87}\text{Co}_{0.34}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$	400, средняя скорость	900 (10)	148.5
3	$\text{Li}_{0.91}\text{Co}_{0.34}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$	400, очень быстро	900 (12)	150.5
4	$\text{Li}_{0.90}\text{Co}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.34}\text{O}_2$	с открытым пламенем	900 (10)	–
5	$\text{Li}_{1.04}\text{Co}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.34}\text{O}_2$	400, очень быстро	950 (10)	–
6	$\text{Li}_{1.06}\text{Co}_{0.34}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$	400, медленно	900 (17)	133.7

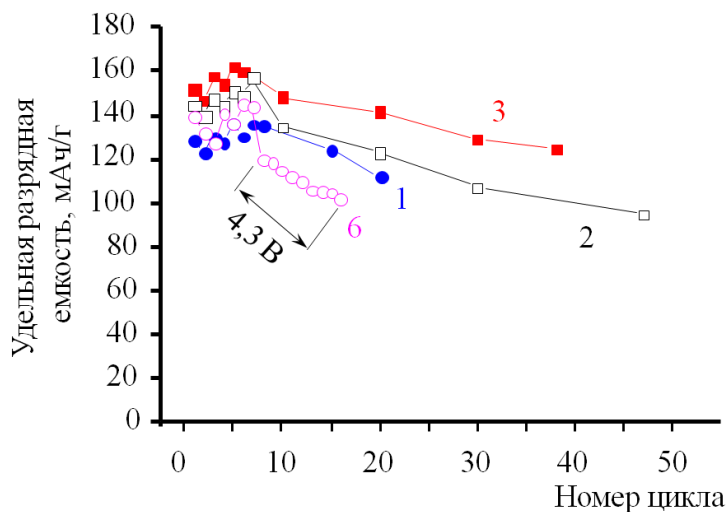


Рис. 5. Сравнение зависимостей разрядной емкости от номера цикла для образцов, полученных золь-гель методом (табл.2).

Область гомогенности по содержанию лития в образцах составляет $x = 0.87-1.06$; содержание лития определялось как скоростью первой стадии (выгорания органической части), так и скоростью нагрева на конечной стадии отжига. Данные электрохимических испытаний образцов приведены на рис. 5. Согласно приведенным данным,

лучшими показателями в электрохимических испытаниях обладает образец № 3 состава $\text{Li}_{0.91}\text{Co}_{0.34}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$.

Качество полученных образцов определяется следующими параметрами синтеза: температурой и скоростью выгорания органической части прекурсора, а также температурой и продолжительностью конечной стадии отжига образца. Быстрое выгорание органики и умеренная продолжительность конечного отжига являются благоприятствующими факторами.

3.2.1.2. Однофазные катодные материалы, синтезированные методом соосаждения. Методом соосаждения были получены твердые растворы составов $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{(1-y)/2}\text{Mn}_{(1-y)/2}\text{O}_2$ ($x = 0.88-1.12$; $y = 0.2-0.62$). Первоначально был отработан метод синтеза прекурсора. Прекурсор получали как в виде смешанного гидроксида, так и смешанного карбоната кобальта, марганца и никеля. Исходными реагентами для получения прекурсора были нитраты или сульфаты соответствующих металлов. Процесс осаждения проводили в инертной атмосфере для избежания окисления марганца, легко окисляющегося в щелочной среде. При соосаждении гидроксидов в качестве инертной атмосферы использовали аргон, при синтезе карбонатов – диоксид углерода (дополнительная функция – поддержание pH). Были определены основные параметры синтеза: концентрации солей никеля, кобальта и марганца, осадителя и комплексообразователя, pH раствора и температура реакционной среды, скорость подачи реагентов в реактор, скорость перемешивания реагентов, расход подаваемого газа и время синтеза. На основании проведенных исследований, для синтеза твердых растворов был выбран метод получения прекурсора из карбонатов переходных металлов.

Образцы тройных оксидов составов $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{(1-y)/2}\text{Mn}_{(1-y)/2}\text{O}_2$ ($x = 0.88-1.12$; $y = 0.2-0.62$) получали твердофазной реакцией с источником лития при различных температурах, используя синтезированные прекурсоры. Полученные образцы смешанных оксидов охарактеризованы различными методами. Для достижения оптимальных результатов и воспроизводимости экспериментов создана установка для проведения синтеза прекурсоров с автоматическим регулированием заданных параметров.

По данным рентгенофазового анализа образцы смешанных оксидов состава $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{(1-y)/2}\text{Mn}_{(1-y)/2}\text{O}_2$, полученные описанным методом, - однофазные со слоистой структурой (пространственная группа $R-3m$, № 166). Определена область гомогенности соединений. При отклонении содержания лития от стехиометрии соединения LiMO_2 ($M = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}$) в интервале $0.87 \leq x \leq 1.08$, продукты оставались однофазными в пределах

точности рентгенофазового анализа. Дополнительный отжиг приводил к увеличению насыпной плотности образцов и уменьшению их удельной поверхности благодаря образованию более плотных агломератов частиц. Размеры частиц образцов, полученных методом соосаждения, колебались в зависимости от условий синтеза (100 нм–1 мкм), и зависели в первую очередь от размеров частиц прекурсора и времени синтеза с гидроксидом лития. Частицы образуют агломераты размером от 2 до 10 мкм, в некоторых образцах до 20 мкм. Следует отметить, что образцы, полученные соосаждением, характеризуются, как правило, более широким диапазоном распределения первичных частиц по размерам по сравнению с образцами, полученными золь-гель методом.

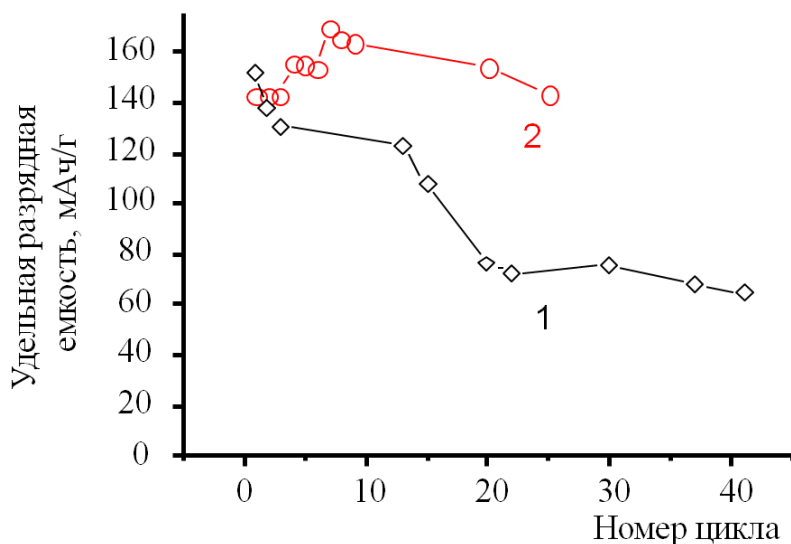


Рис. 6. Результаты циклирования образцов состава $\text{Li}_{0.93}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ с различным размером частиц (1- образец с меньшим размером частиц и агломератов, 2- образец с большим размером частиц и агломератов).

С точки зрения функциональных свойств лучшими характеристиками обладают образцы с размерами частиц от 200 до 500 нм, образующих агломераты размером 4-8 мкм. Образцы с меньшим размером частиц (<200 нм) и агломератов менее устойчивы по сравнению с образцом того же состава с более крупным размером частиц (рис. 6).

При смешении прекурсора на основе смешанного карбоната кобальта, никеля и марганца с источником лития использовали его разные весовые формы: высушенную в токе аргона до постоянного веса карбонатную форму, MCO_3 и смесь оксидов переходных металлов со структурой шпинели, полученную при отжиге на воздухе, средний состав которых описывается общей формулой $\text{M}'\text{M}_2\text{O}_4$ (где M' , M – смесь металлов с заданным в синтезе соотношением).

Несмотря на большее содержание лития, что, безусловно, должно сказываться на величине снимаемой емкости, образец состава $\text{Li}_{1.08}\text{Co}_{0.20}\text{Ni}_{0.40}\text{Mn}_{0.40}\text{O}_{2.15}$, полученный из прекурсора, предварительно отожженного в инертной атмосфере, (образец 20), циклируется хуже, чем образцы с меньшим содержанием лития

$\text{Li}_{0.93}\text{Co}_{0.20}\text{Ni}_{0.40}\text{Mn}_{0.40}\text{O}_{2.01}$ и $\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.335}\text{Ni}_{0.335}\text{Mn}_{0.330}\text{O}_{2.05}$ (15-2 и 25, соответственно), в которых исходный карбонат превращается в смешанные оксиды при отжиге на воздухе (рис.7).

При этом частицы и агломераты всех образцов имеют близкие значения размеров. По-видимому, морфология кристаллитов смешанных оксидов переходных металлов предпочтительнее морфологии кристаллических карбонатов для получения конечного продукта с улучшенными электрохимическими характеристиками.

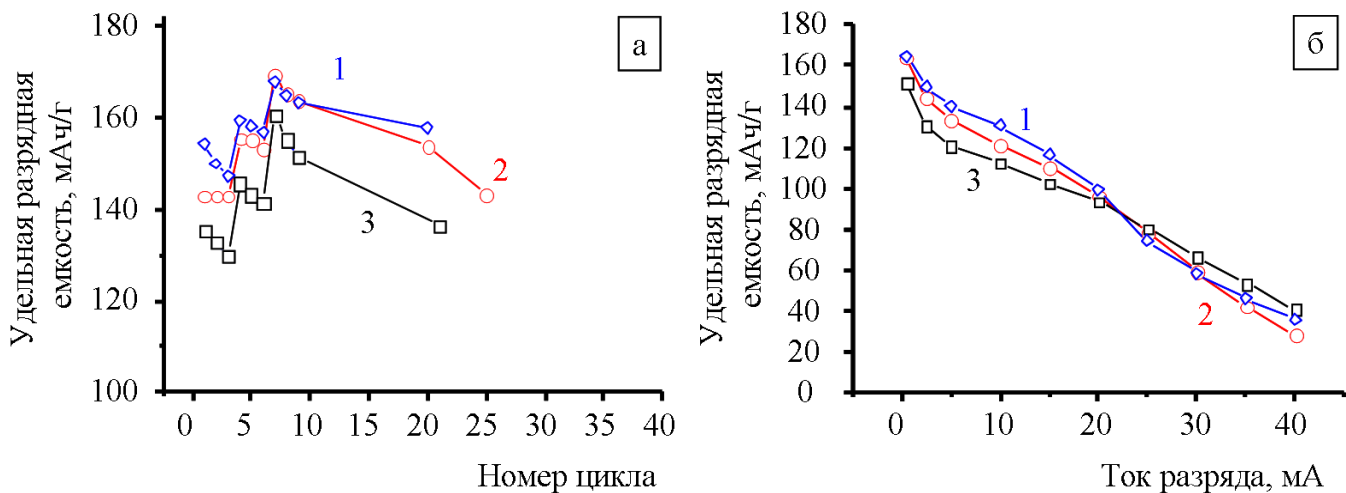


Рис.7. Сравнение зависимости удельной разрядной емкости твердых растворов, полученных из разных прекурсоров (а) от номера цикла; (б) от тока разряда (10-19 циклы); где 1- $\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.335}\text{Ni}_{0.335}\text{Mn}_{0.330}\text{O}_{2.05}$, 2- $\text{Li}_{0.93}\text{Co}_{0.20}\text{Ni}_{0.40}\text{Mn}_{0.40}\text{O}_{2.01}$, 3- $\text{Li}_{1.08}\text{Co}_{0.20}\text{Ni}_{0.40}\text{Mn}_{0.40}\text{O}_{2.15}$

Большое значение имеют степень и способ гомогенизации на начальной стадии твердофазной реакции прекурсора с гидроксидом лития, так как, помимо равномерности распределения, возникает проблема неконтролируемой потери лития при отжиге в случае, когда гидроксид лития присутствует в виде больших частиц. Длительное механическое перетирание приводит к формированию частиц с неравномерным распределением по размерам с большим числом мелких частиц, которые, как правило, являются причиной ускоренной деградации катодного материала.

Среднюю степень окисления металлов в соединениях определяли методом йодометрии. Электронное состояние переходных металлов в полученных образцах определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Установлено, что в твердых растворах состава $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ степень окисления $\text{Mn} = +4$, $\text{Co} = +3$ и $\text{Ni} = +2$. В образцах состава $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ степень окисления никеля также близка к +4, хотя не исключается возможное присутствие небольшой примеси никеля и марганца в трехвалентном состоянии. Полученные результаты согласуются с литературными данными.

С увеличением содержания кобальта в образцах $\text{LiCo}_y\text{Ni}_{(1-y)/2}\text{Mn}_{(1-y)/2}\text{O}_2$ ($0.2 \leq y \leq 0.62$) параметры решетки уменьшаются в соответствии с тем, что исходный кобальтат лития обладает меньшими значениями параметров решетки по сравнению с соответствующими соединениями марганца и никеля. Зависимости параметров a и c от концентрации кобальта подчиняются закону Вегарда, что свидетельствует об образовании твердых растворов в исследованном диапазоне концентраций.

Электрохимические испытания показали, что лучшими результатами обладают образцы составов $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ и $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$, синтезированные методом соосаждения, которые имеют близкие значения разрядной емкости, при этом образцы состава $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ характеризуются лучшей циклируемостью.

3.3. Нанесение покрытий на однофазные катодные материалы. При получении катодных материалов на основе твердых растворов следует учитывать проблемы их устойчивости, поэтому в работе была поставлена задача стабилизации полученных составов путем нанесения нанопокровов. При выборе состава покрытий планировали не только решить проблему защиты поверхности от воздействия агрессивных факторов среды, но и повысить электронную проводимость катодного материала для улучшения его кинетических характеристик. С этой целью были проведены эксперименты по нанесению комбинированного покрытия на основе оксидов алюминия и углерода на поверхность коммерческого образца состава $\text{LiCo}_{0.18}\text{Ni}_{0.82}\text{O}_2$ (ТАК Technology, Китай) и синтезированного нами образца состава $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$.

Получение покрытия в среде изопропилового спирта реакцией гидролиза изопропилата алюминия проводили в различных условиях – с использованием ультразвуковой обработки на стадии гидролиза и без нее. Были исследованы различные условия проведения гидролиза.

Установлено, что при предварительном тщательном механическом измельчении исходного порошка алюминия изопропоксида, стадию УЗ обработки можно исключить. На коммерческом образце $\text{LiCo}_{0.18}\text{Ni}_{0.82}\text{O}_2$ были получены равномерные смешанные покрытия с ультразвуковым воздействием и без УЗ обработки. Гидролиз, как с избытком воды по сравнению со стехиометрией, так и без него, приводил приблизительно к одинаковым результатам; во всех случаях гидролиз проходил не полностью. Помимо покрытия оксида алюминия, на поверхности частиц присутствуют небольшие, довольно равномерно распределенные частицы углерода (рис. 8), что подтверждается данными EDX микроанализа, проведенного при микроскопическом исследовании.

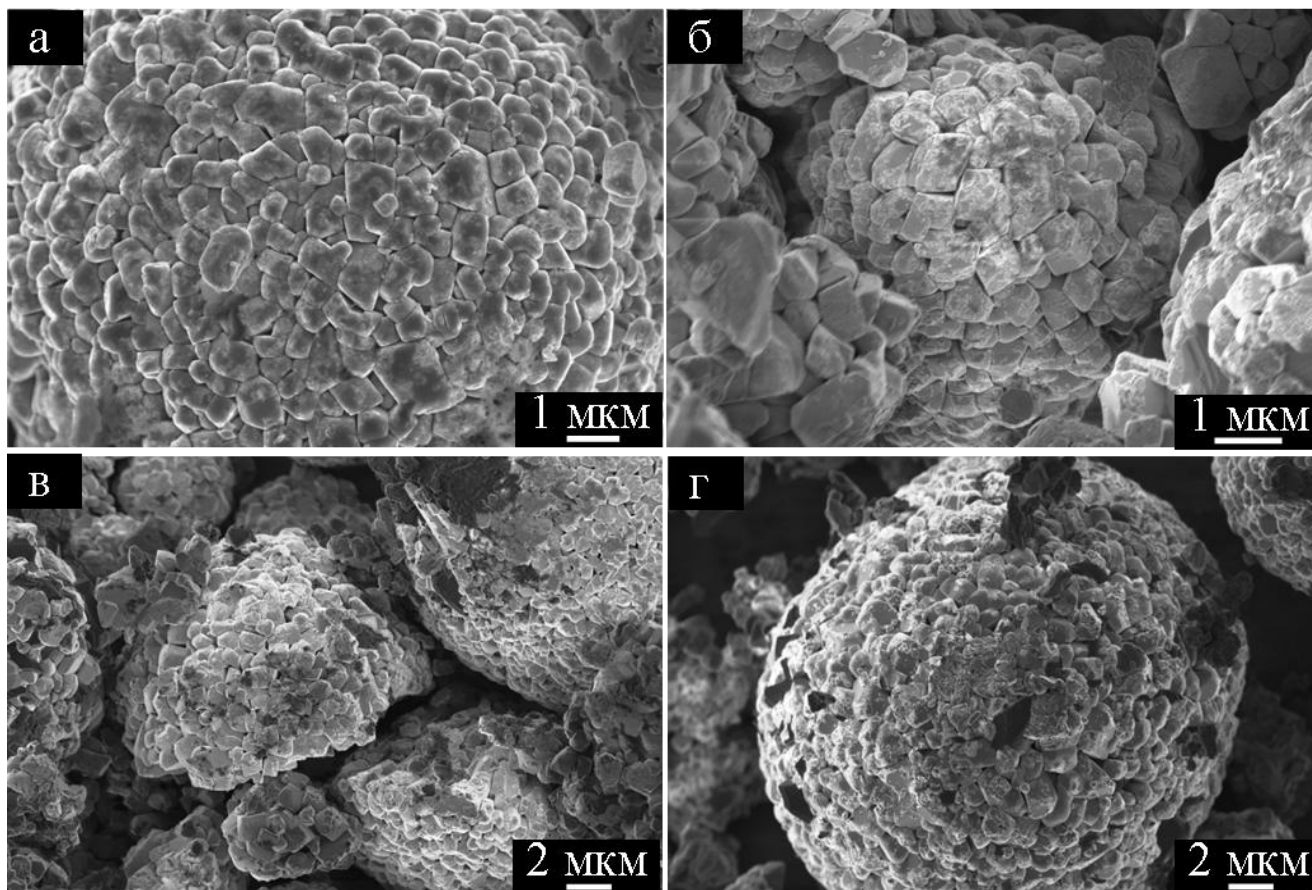


Рис. 8. Микрофотографии образцов с покрытием при различном увеличении в зависимости от условий гидролиза. (а,в): избыток воды по сравнению со стехиометрией и УЗ обработка; (б,г): количество воды близкое к стехиометрии, без УЗ обработки.

Исследования методом РФЭС показали наличие на поверхности органических остатков (функциональных групп $-C=O$, $-COOH$). Таким образом, изопронат алюминия гидролизует не полностью, но хорошо адсорбируется на поверхности. Для карбонизации органических остатков, помимо обычной температурной обработки на воздухе (для формирования оксида алюминия), образцы подвергали также дополнительному отжигу в аргоне. В результате такой обработки образуется смешанное покрытие Al_2O_3 -углерод.

Такое же смешанное покрытие было получено на синтезированном нами тройном оксиде состава $LiCo_{0.2}Ni_{0.4}Mn_{0.4}O_2$. По-видимому, именно образованием смешанного покрытия Al_2O_3 -углерод можно объяснить улучшенные электрохимические характеристики получаемых продуктов. Электрохимические характеристики этих образцов в сравнении с аналогичными данными для исходного оксида представлены на рис. 9.

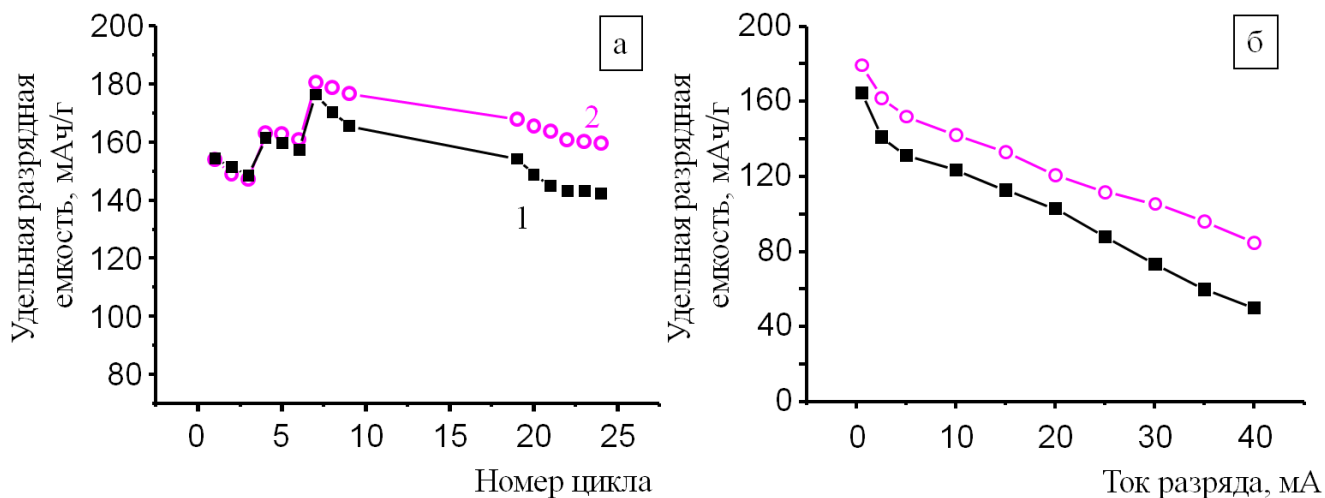


Рис.9. Сравнение зависимостей удельной разрядной емкости исходного образца (линия 1) и образца с нанесенным покрытием (линия 2) от номера цикла (а); от тока разряда (б).

Сравнение зарядно-разрядных кривых на 1 и 21 цикле для этих образцов (рис. 10) показывает, что сформированное покрытие не снижает удельной разрядной емкости и улучшает его циклируемость.

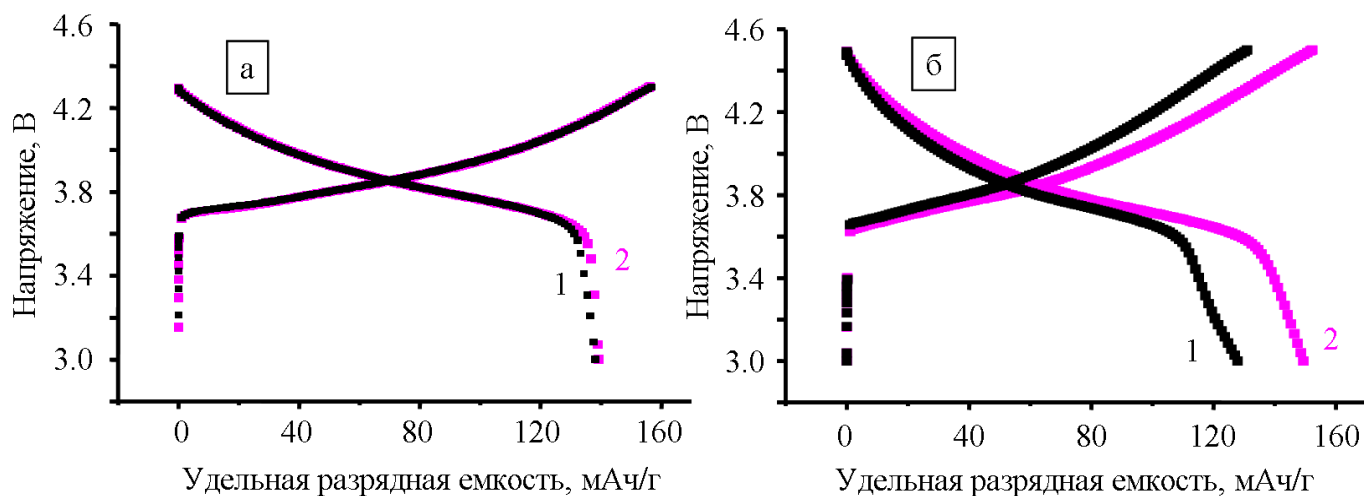


Рис. 10. Сравнение зарядно-разрядных кривых исходного образца (линия 1) и образца с нанесенным покрытием (линия 2) на 1 цикле (а) и 21 цикле (б).

В результате обработки данных электрохимического циклирования образцов с покрытием в сравнении с аналогичными данными для исходных образцов (построение дифференциальных кривых зависимости разрядной емкости от напряжения) обнаружено, что нанесенное покрытие подавляет фазовый переход, наблюдаемый в исходном образце по мере увеличения числа циклов.

4. Выводы.

1. Предложены пути повышения кинетических характеристик многокомпонентных катодных материалов. На основании анализа современных теоретических представлений о скорости диффузии иона лития в организованных структурах электрохимически активных фаз, обоснован подход к созданию многокомпонентных катодов ЛИА, учитывающий кинетические преимущества аморфизированных неавтономных фаз – использование композиционных материалов и твердых растворов.

2. Синтезированы с использованием ультразвукового воздействия и исследованы физико-химическими методами композиты $\text{LiFePO}_4\text{--LiMn}_2\text{O}_4$. Изучено влияние среды и интенсивности ультразвукового поля на свойства полученных материалов. Проведенные исследования показали, что катодные материалы на основе композитов, полученных предложенным методом, обладают лучшими электрохимическими характеристиками, чем исходные компоненты, и устойчивы в интервале температур работы ЛИА. Экспериментально подтверждено повышение проводимости в композитных структурах на основе LiMn_2O_4 и LiFePO_4 .

3. Синтезированы с использованием ультразвукового воздействия и исследованы физико-химическими методами композиты на основе LiFePO_4 и $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.18}\text{O}_2$ двух составов (1:1 и 1:3). Оба состава показывают улучшение скоростных характеристик при циклировании. Эквимолярный состав композита обладает также повышенной разрядной емкостью по сравнению с исходными компонентами.

4. Проведено сравнительное физико-химическое исследование влияния метода и условий синтеза на свойства (фазовую устойчивость, морфологию, гранулометрический состав, насыпную плотность, структурное совершенство кристаллов, кристаллохимические параметры) твердых растворов $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{(1-y)/2}\text{Mn}_{(1-y)/2}\text{O}_2$ ($x = 0.88\text{--}1.12$; $y = 0.2\text{--}0.62$) и установлена их связь с электрохимическими характеристиками. Определены оптимальный метод синтеза, состав твердого раствора, обладающий лучшими электрохимическими характеристиками, и условия его получения. Электрохимическими испытаниями подтверждена возможность их использования в технологии энергоемких ЛИА.

5. Разработан новый тип смешанного нанопокрyтия на основе оксида алюминия и углерода и метод его нанесения на поверхность катодных материалов составов $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ и $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$. Результаты исследования свидетельствуют в пользу того, что улучшение электрохимических характеристик материала с покрытием

происходит за счет механизма подавления фазового перехода в процессе циклирования. Разработанная технология нанесения покрытия внедрена в малотоннажное производство.

Основные результаты были опубликованы в следующих изданиях:

Статьи, рекомендованные перечнем изданий ВАК РФ⁶:

1. Pervov V.S., Makhonina E.V., **Zotova A.E.**, Zavrazhnov A.Y. Metastable states in inorganic systems. // Inorganic materials. 2011. V. 47. № 13. P. 1407-1427.

2. Первов В.С., **Зотова А.Е.** Фазовые переходы в кристаллических супраструктурах «гость-хозяин». // Неорганические материалы. 2013. Т. 49(4). С. 563-568.

Тезисы:

1. Кедринский И.А., Первов В.С., Махонина Е.В., Чудинов Е.А., **Зотова А.Е.** Нанопокрyтия смешанного состава на катодных материалах литий-ионных аккумуляторов. // Тезисы докладов XI Международной конференции "Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах". Новочеркасск. 2010 г. С. 72-74.

2. **Зотова А.Е.**, Махонина Е.В., Дубасова В.С., Кедринский И.А., Первов В.С. Модификация катодных материалов для литий - ионного аккумулятора. // Тезисы докладов II Международной конференции по химии и химической технологии. Ереван 2010. С. 300-302.

3. **Зотова А.Е.**, Махонина Е.В., Дубасова В.С., Кедринский И.А., Первов В.С. Литий-ионный аккумулятор. Новые материалы и новые технологии. // Тезисы XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Волгоград. 2011. Т. 4. С. 65.

4. **Зотова А.Е.** Условия нанесения углеродных покрытий на катодные материалы $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ и $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.18}\text{O}_2$. // Тезисы докладов VI Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием "Менделеев 2012". Санкт-Петербург. 2012. С. 50-52.

⁶ Примечание: Pervov V.S., **Zotova A.E.** On some problems of inorganic supramolecular chemistry. // ChemPhysChem. 2013. DOI: 10.1002/cphc.201300724

5. **Зотова А.Е.**, Махонина Е.В., Дубасова В.С., Николенко А.Ф., Пономарева Т.А., Аботурова Н.В., Политов Ю.А., Гонтарь И.В., Кедринский И.А., Первов В.С. Влияние нанопокровов на основе углерода и оксидов алюминия на свойства катодных материалов. // Материалы XII Международной конференции «Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах». Краснодар. 2012. С. 153-155.

6. **Зотова А.Е.** Поверхностное модифицирование катодных материалов на основе смешанных оксидов. // Тезисы VI конкурса проектов молодых ученых. Москва. 2012. С. 23-24.

7. **Зотова А.Е.**, Махонина Е.В., Первов В.С., Дубасова В.С. Эффект межзеренных границ в композитных катодах литий-ионных аккумуляторов. // Тезисы докладов XV Всероссийского симпозиума с участием иностранных ученых "Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности". Москва-Клязьма. 2013. С. 122.