

Синтез и электрохимические характеристики нового композитного катодного материала $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{LiCoO}_2$ для литий-ионных аккумуляторов

А.А. Клёнушкин, Б.С.Медведев, Ю.В. Кабиров, Е.Б.Русакова, А.Г.Федоренко, Е.В.Чебанова, В.Г.Троценко

Введение

В последние несколько лет активно развивается технология новых композитных катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов, обеспечивающих большую, по сравнению с компонентами удельную емкость, лучшую стабильность при многократном циклировании [1 – 7]. Для достижения указанных целей существует ряд путей, таких как переход к наноматериалам, легирование и синтез твёрдых растворов, и создание гетероструктурных систем типа ядро/оболочка [6, 7]. Отметим также незатухающий научный интерес к гетероструктурам [8].

Целью нашей работы является получение и электрохимическое исследование композита на основе известных катодных материалов LiMn_2O_4 и LiCoO_2 [1] в структурированной форме ядро/оболочка, где ядром служит кристаллит LiMn_2O_4 , окружённый оболочкой, состоящей из LiCoO_2 .

Методика эксперимента

Рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ полученных образцов проведен с помощью дифрактометра ARL-X'TRA методом Брегга-Брентано ($\theta - 2\theta$). Съёмку вели в пошаговом режиме, при комнатной температуре в интервале углов $2\theta = 10^\circ - 70^\circ$ с шагом сканирования $0,02^\circ$. Время экспозиции на каждом шаге 1 с. Использовано излучение $\text{CuK}_{\alpha 1}$ – анода с длиной волны $1,5406 \text{ \AA}$.

Спектры инфракрасного отражения от порошкообразных образцов, приготовленных в виде прессованных таблеток с бромидом калия KBr,

получены с использованием инфракрасного Фурье-спектрометра ФСМ-1202 в диапазоне частот $400 - 1000 \text{ см}^{-1}$ со спектральным разрешением $0,5 \text{ см}^{-1}$.

Для определения морфологии и размеров частиц получены изображения исследуемых объектов на растровом электронном микроскопе Zeiss Supra 25 в режиме отраженных электронов.

Для проведения просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) препарат в количестве 0,5 г насыпали в емкость с двумя миллилитрами 50% этилового спирта, затем емкость помещали в ультразвуковую ванну и обрабатывали ультразвуком мощностью 1 Вт в течение 15 мин. Полученную взвесь в виде капли помещали на подложку из тонкой формварной плёнки ($\sim 100 \text{ нм}$). Плёнка, в свою очередь уже была смонтирована на медную сетку-подложку для ПЭМ. Препарат оставляли при комнатной температуре до полного высыхания. Далее сеточки помещались в трансмиссионный электронный микроскоп марки Tecnai G² Spirit BioTWIN и изучались в проходящем пучке электронов с ускоряющим напряжением 100 кВ в светлопольном режиме. Такое ускоряющее напряжение для металлофизических исследований позволяет просвечивать электронным лучом объекты, толщиной до 2 мкм. Для того чтобы исследуемый образец не нагревался от электронного луча, его охлаждали при помощи жидкого азота.

Приготовление композитного материала $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{LiCoO}_2$

Композитный материал $\text{LiMn}_2\text{O}_4@\text{LiCoO}_2$ был получен методом твердофазных реакций в два этапа. На первом этапе был проведён синтез материала ядра, т.е. LiMn_2O_4 .

Соотношение масс ядро: оболочка выбрано 1:10, т.к. в этом случае имеется наибольшая вероятность того, что кристаллы ядра будут выступать центрами кристаллизации при синтезе материала оболочки, т.е. оболочка будет образовываться на ядре [4 – 7].

Литий марганцевую шпинель LiMn_2O_4 получали твердофазным взаимодействием карбоната лития Li_2CO_3 с оксидом марганца (III) Mn_2O_3 . По реакции:



Смесь исходных компонентов, взятых в стехиометрических количествах, перетирали со спиртом в яшмовой ступке, прессовали в цилиндрические таблетки и обжигали в муфельной печи при 900°C в течение 3 часов на воздухе.

На втором этапе для получения композитного материала $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{LiCoO}_2$ однофазный кристаллический LiMn_2O_4 смешивался в шаровой мельнице планетарного типа Fritch со стехиометрической смесью прекурсоров Li_2CO_3 и CoO для получения LiCoO_2 с соотношением масс $\text{LiMn}_2\text{O}_4 - \text{LiCoO}_2$ как 1:10. Смешивание проводили в планетарной шаровой мельнице в течение 30 минут при скорости 400 об/мин в этилацетате. Выбор этилацетата обоснован тем, что он не содержит воды, в нём не растворяются компоненты смеси прекурсоров, и он легко удаляется выпариванием. Затем проводился синтез композита в муфельной печи при $900 - 950^\circ\text{C}$ в течение 1 часа.

Также для контроля была приготовлена механическая смесь кристаллических фаз LiMn_2O_4 и LiCoO_2 в весовом соотношении 1:10 соответственно.

Результаты и обсуждение

Рентгенофазовый анализ механической смеси показал наличие компонентов в заданных соотношениях.

На рентгенограммах приготовленного композитного материала $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{LiCoO}_2$ выявляются дифракционные отражения лишь кобальтита лития, находящегося в оболочке композита $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{LiCoO}_2$. При этом рентгеновское излучение от внутренней фазы, т.е. ядра LiMn_2O_4 поглощается (рис.1) и не наблюдается на рентгенограммах.

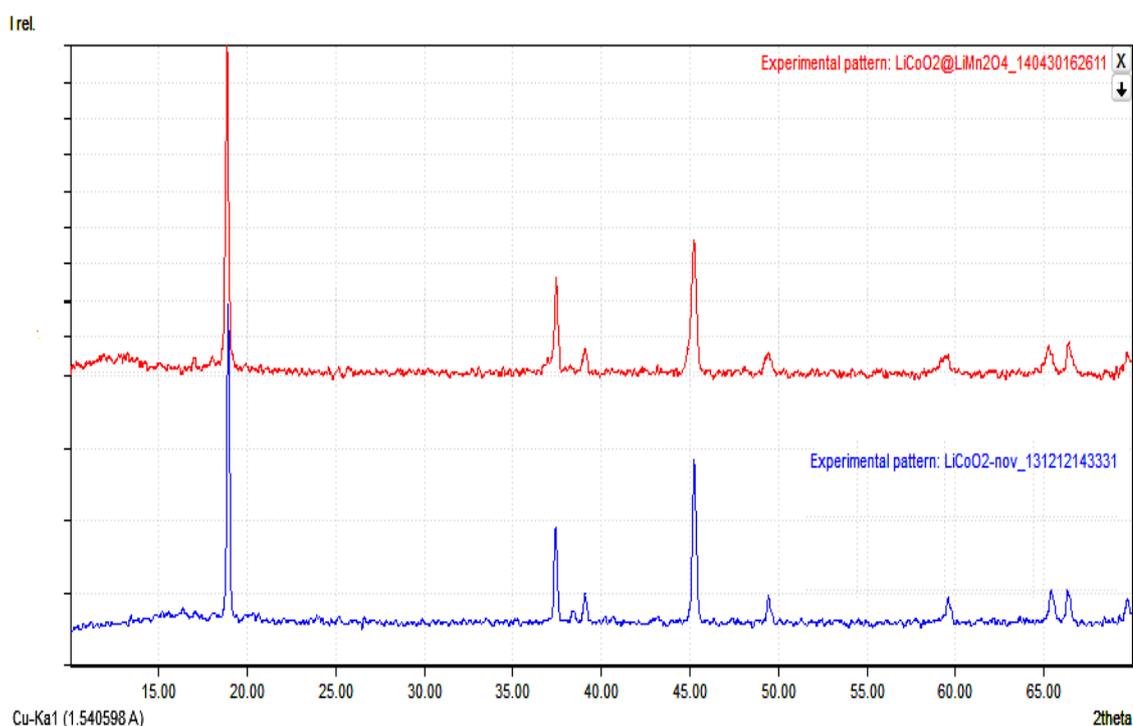


Рис.1. – Рентгенограммы $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{LiCoO}_2$ (вверху) и LiCoO_2 (внизу)

Рентгеноструктурный анализ целевого продукта был проведён с использованием программного пакета FullProf 2014. Для уточнения структуры были использовано 16 параметров и гауссова форма пика, а именно 6 параметров, относящихся к структуре и 10 профильных параметров. Значения параметров после уточнения приведены в таблице №1 в сравнении с кобальтитом лития [9], значения профильного R -фактора составило 8 %.

Таблица №1

Сравнение параметров чистого LiCoO_2 и в $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{LiCoO}_2$

| | $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{LiCoO}_2$ | LiCoO_2 |
|-------------------------|--|------------------|
| Пр. группа | $R-3m$, № 166 | $R-3m$, № 166 |
| $a=b$, Å | 2,807 | 2,817 |
| c , Å | 14,082 | 14,052 |
| V , Å ³ | 96,09 | 96,57 |
| c/a | 5,017 | 4,988 |
| Число формульных единиц | 3 | 3 |
| $z(\text{O}^{2-})$ | 0,2609 | 0,2538 |

Отметим некоторое уменьшение объема ячейки LiCoO_2 и увеличение полуширин дифракционных отражений в композитном составе, что, вероятно, связано со взаимодействием с внутренним ядром LiMn_2O_4 и ростом, вследствие этого, степени дефектности оболочки.

ИК-спектры композита $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{LiCoO}_2$ в сравнении с керамикой LiCoO_2 приведены на рис.2. В соответствии с теоретико-групповым анализом число активных колебаний в ИК-спектрах LiCoO_2 равно 4 [10, 11]. В спектре LiCoO_2 полосы колебаний октаэдров LiO_6 и CoO_6 в соответствующих слоях проявляются отдельно: полосы колебаний CoO_6 лежат в области $400\text{--}700\text{ см}^{-1}$, а LiO_6 – в области $200\text{--}400\text{ см}^{-1}$ [11, 12].

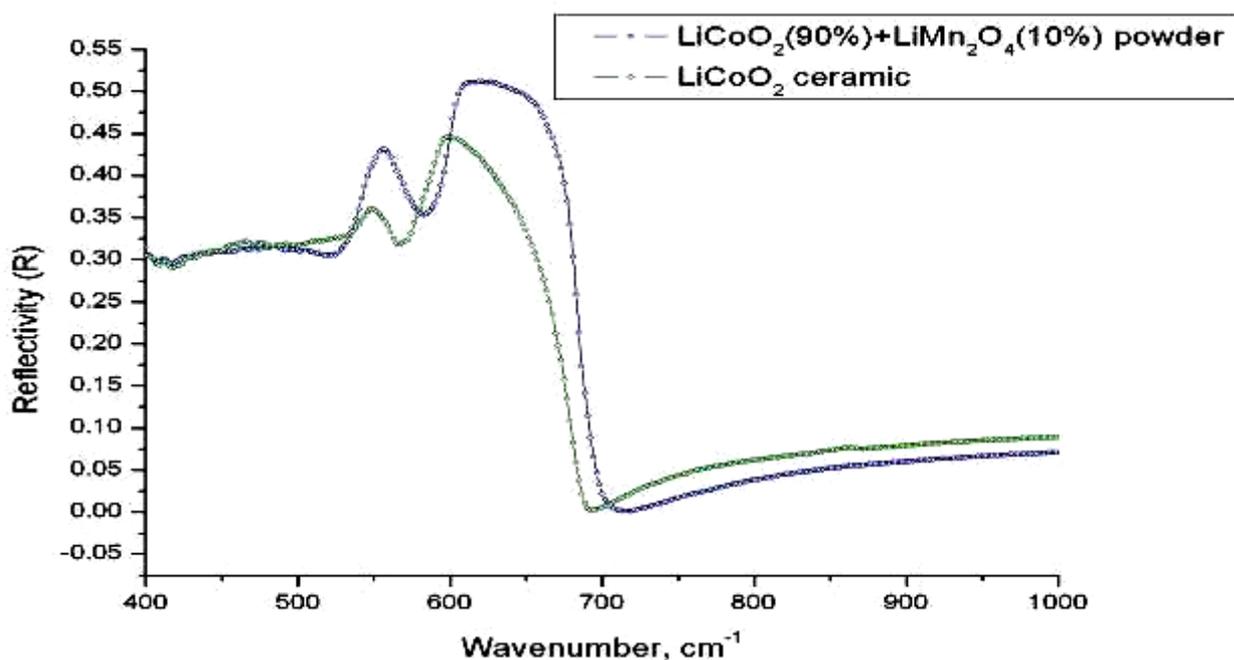


Рис.2. – ИК-спектр $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{LiCoO}_2$ и LiCoO_2 .

В спектре керамики из однофазного LiCoO_2 наблюдаются две интенсивные полосы при частотах приблизительно 600 и 520 см^{-1} (CoO_6).

В спектрах структурированного композита $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{LiCoO}_2$ присутствуют все те же полосы, что и в керамике LiCoO_2 , однако интенсивность их существенно выше. Также появляется дополнительная полоса при частоте приблизительно 650 см^{-1} , которую трудно выделить в керамике LiCoO_2 .

На ИК-спектре $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{LiCoO}_2$ наблюдается увеличение интенсивности полос, соответствующих колебаниям CoO_6 (рис.2). Увеличение интенсивности полос можно интерпретировать как уменьшение искажения октаэдров [10 – 12]. Следует также отметить наличие слабой полосы колебаний групп CO_3^{2-} (865 см^{-1}), что вызвано, вероятно, поглощением CO_2 из воздуха свежей поверхностью LiCoO_2 , появившейся в результате его длительного хранения, с образованием карбонатов.

Растровая электронная микроскопия образца композита $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{LiCoO}_2$ (рис.3), приготовленного в виде керамики показывает слоистую структуру кристаллитов, наблюдаемую на поверхности керамики $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{LiCoO}_2$, которая характерна для кобальтита лития.

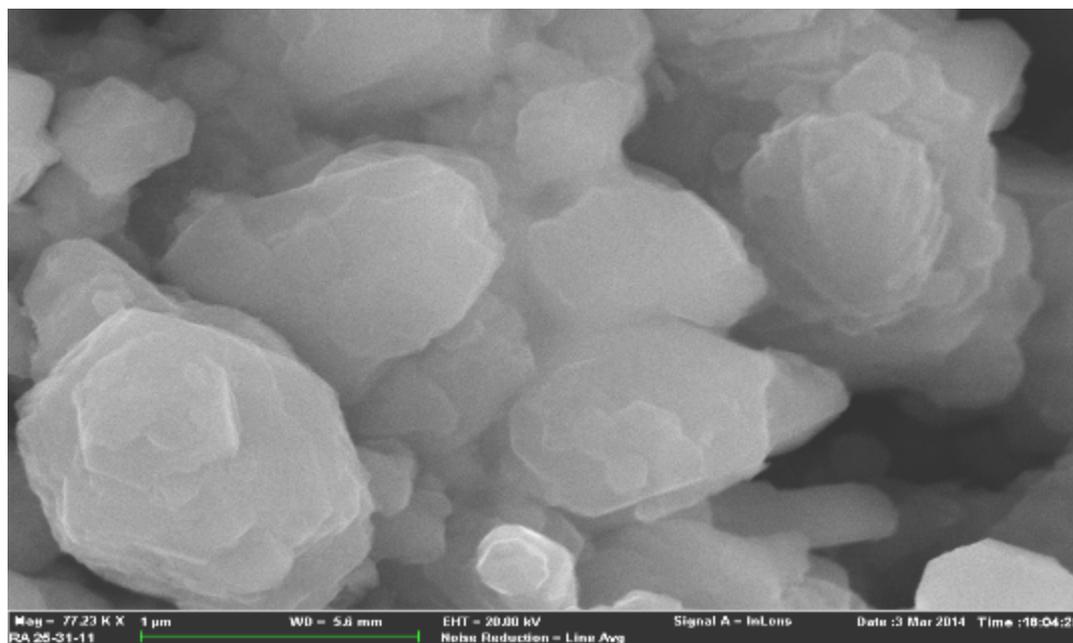
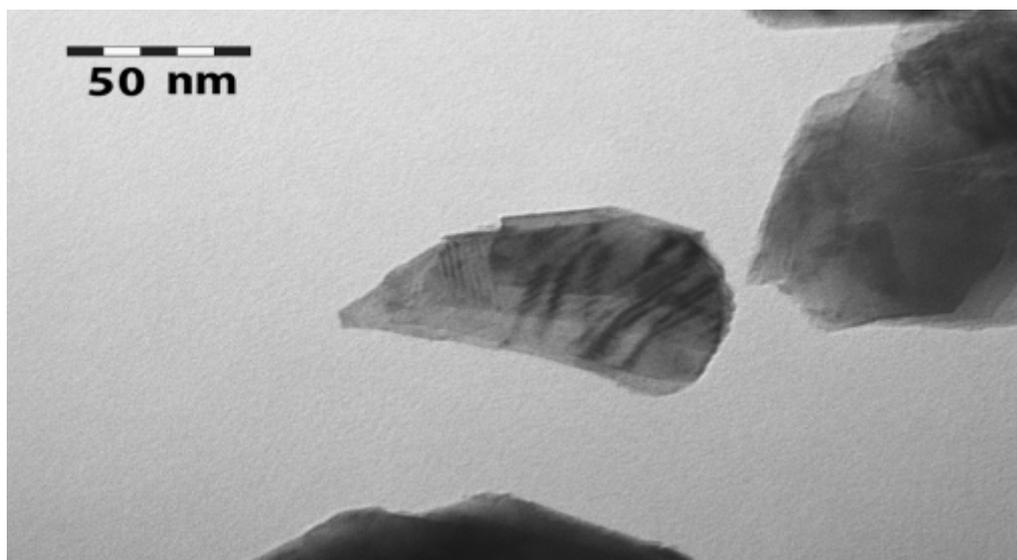


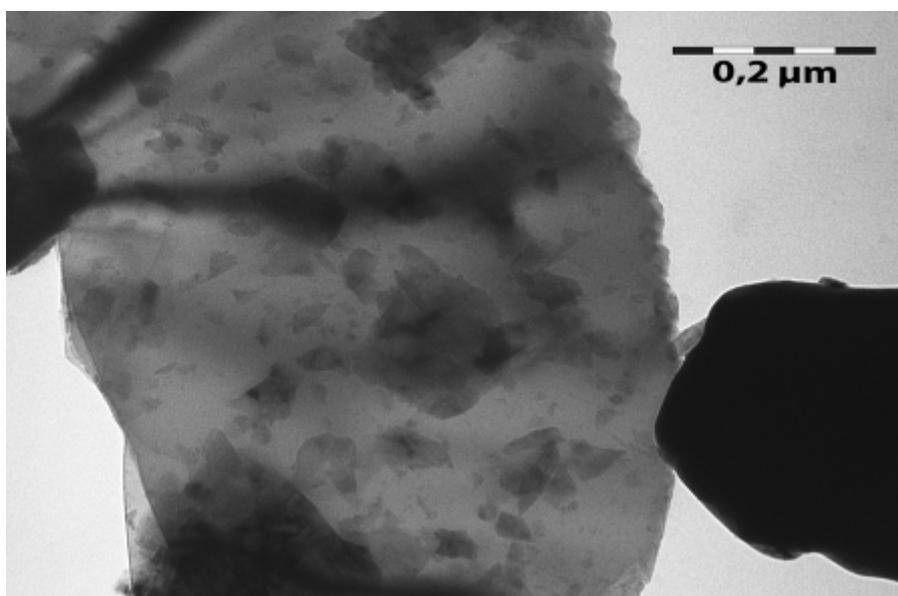
Рис.3. – Морфология поверхности композита $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{LiCoO}_2$.

Темные границы раздела, наблюдаемые между кристаллитами, указывают на возможную хорошую электронную проводимость таких межзёренных границ. Средний размер кристаллитов композита составляет 1 – 1,5 мкм.

На снимках просвечивающей электронной микроскопии $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{LiCoO}_2$ (рис.4 а, б) видны области различной электронной плотности в самих кристаллитах, что показывает сильно неоднородное распределение двух оксидных компонентов LiMn_2O_4 и LiCoO_2 .



а



б

Рис.4 а, б. – Микрофотографии просвечивающей микроскопии порошкового образца $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{LiCoO}_2$.

Данный факт может указывать на образование структурированного композита типа ядро/кора по типу ядро-оболочка. Следовательно, соотношение 1:10 по массе позволяет, таким образом, достичь окутывания внутренней фазы внешней.

Электрохимические исследования композитного катодного материала $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{LiCoO}_2$ (рис.5) показывают его возможность к многократному циклированию в диапазоне напряжений 2,8–4,5 В в гальваностатическом режиме при токах $C/10 - 1C$ (где C – ёмкость аккумулятора в мАч) до

разрядно-зарядной ёмкости 180 мАч/г $\pm 5\%$, что составляет 65–70 % от теоретической ёмкости LiCoO_2 (270 мАч/г). При этом среднее напряжение разряда составляет 3,95 В.

В тоже время чистый кобальтит лития способен обратимо циклироваться в диапазоне напряжений 2,8–4,2 В при среднем разрядном напряжении 3,7 В и удельной ёмкости 130–140 мАч/г (рис. 6), (что составляет 50% от теоретической ёмкости LiCoO_2) при токах $C/10 - C/2$.

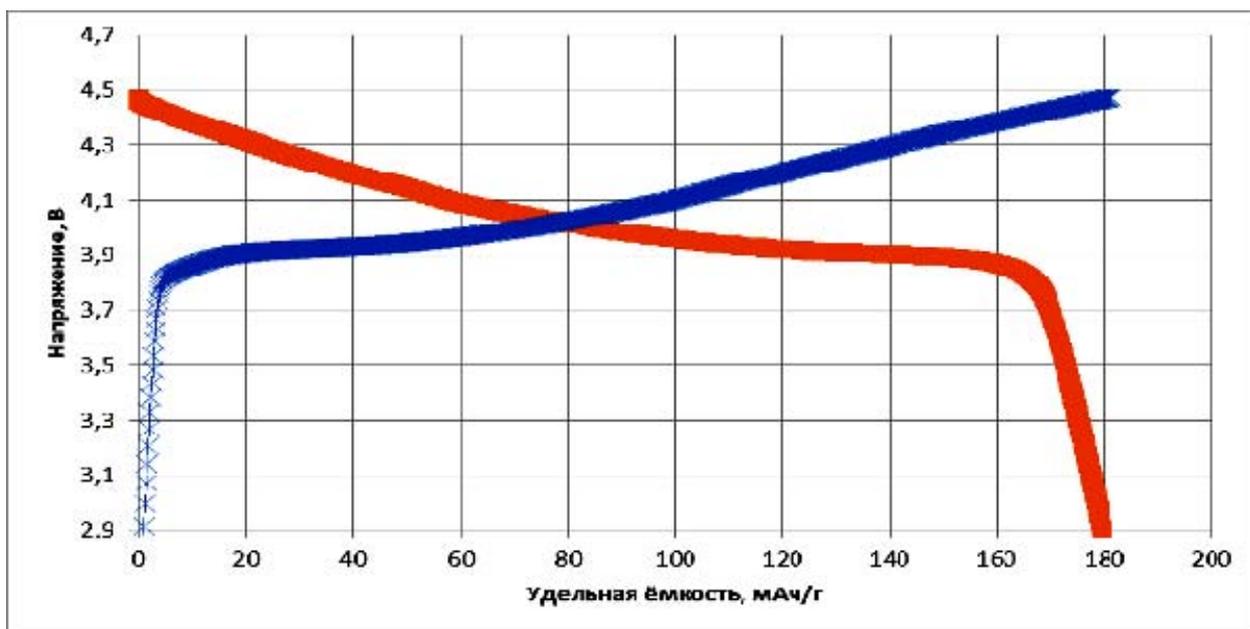


Рис.5. – Зарядно-разрядные кривые композита $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{LiCoO}_2$.

Заряд – синяя кривая, разряд – оранжевая кривая

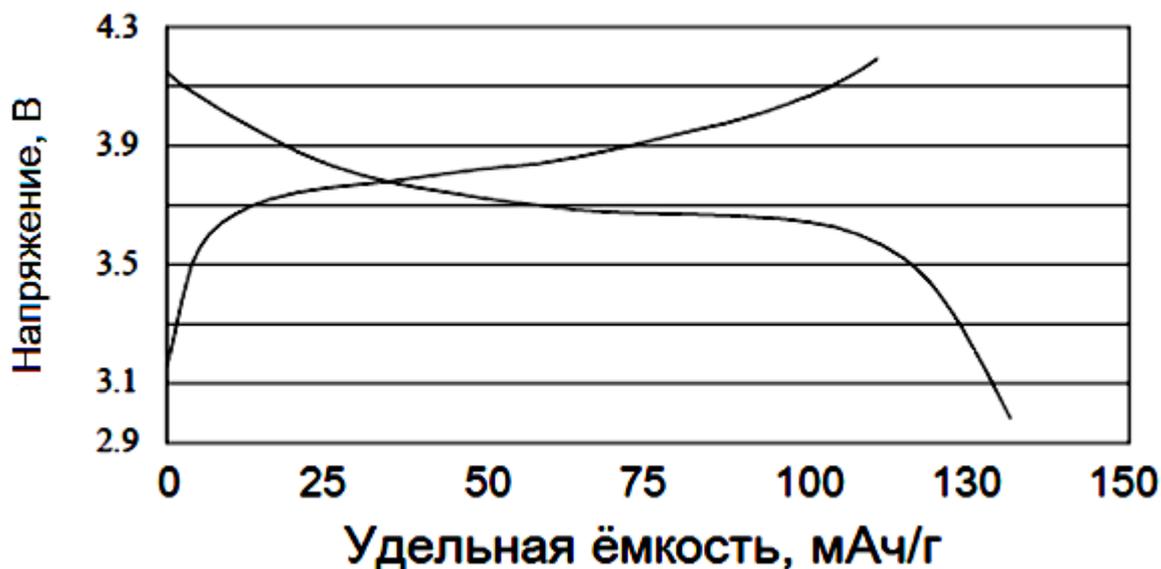


Рис. 6. – Зарядно-разрядная характеристика чистого кобальтита лития

Сравнение разрядной ёмкости при многократном циклировании $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{LiCoO}_2$ и LiCoO_2 показывает практически небольшое снижение ёмкости в обоих случаях при более высоком значении ёмкости исследуемого композита (рис.7). Однако для композита наблюдается некоторое падение ёмкости на первом цикле. Этот факт можно объяснить возможными побочными реакциями на поверхности композита с электролитом, в результате увеличения поверхности активного материала [5 – 7].

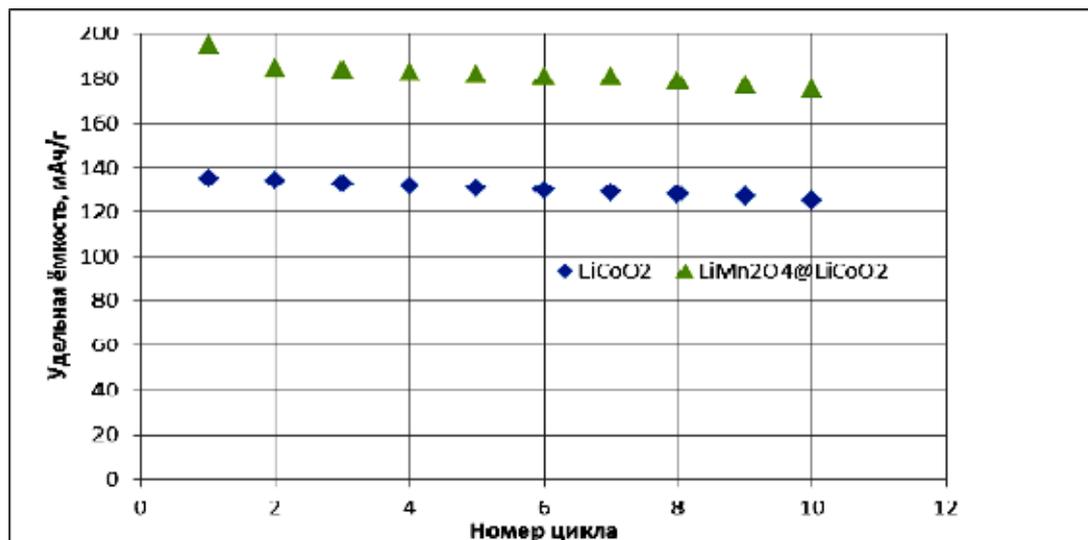


Рис. 7.– Сравнение зависимости удельной ёмкости $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{LiCoO}_2$ и LiCoO_2

Таблица №2

Сравнение электрохимических свойств $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{LiCoO}_2$ с некоторыми катодными материалами

| Формула | Удельная ёмкость, мАч/г | Среднее напряжение разряда, В | Удельная мощность, Вт/г | Ток заряда-разряда при КПД не менее 70%, мА |
|---|-------------------------|-------------------------------|-------------------------|---|
| $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{LiCoO}_2$ | 170 | 3,95 | 670 | до 1С |
| LiMn_2O_4 | 110 | 4,10 | 450 | до 5С |
| LiCoO_2 | 135 | 3,70 | 500 | до 0,5С |
| $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ | 185 | 3,84 | 710 | до 0,5С |

Как видно из сравнения (таблица №2; рис.5,6,7), описанный нами катодный материал $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{LiCoO}_2$ превосходит по электрохимическим параметрам большинство современных катодных материалов, за

исключением высокоэффективного $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$. Однако $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{LiCoO}_2$ в тоже время обладает улучшенными характеристиками по сравнению с исходными компонентами, а именно LiMn_2O_4 и LiCoO_2 .

Выводы

Синтезирован и исследован новый композитный катодный материал типа ядро/оболочка $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{LiCoO}_2$. Методами просвечивающей микроскопии установлена его преимущественная связность 0–3, по типу ядро/кора. Показана перспективность его использования в качестве катодного материала для литий-ионных аккумуляторов. Получена удельная разрядная ёмкость до 180 мАч/г в диапазоне напряжений 2,8 – 4,5 В, при токах заряда-разряда до 1С.

Отметим, что создание композитных материалов типа ядро/кора показывает в нашем случае следующие преимущества по сравнению с исходными однофазными катодными материалами: увеличивается среднее разрядное напряжение, т.е. номинальное напряжение источника тока; наблюдается рост величины конечного напряжения заряда, а, следовательно, и мощности; увеличиваются значения допустимого зарядного и разрядного токов.

Литература:

1. Whittingham M.S. Lithium Batteries and Cathode Materials // Chem. Rev., 2004. – V. 104. – № 10. – P. 4271 – 4301.
2. Фиговский, О. Новейшие нанотехнологии [Электронный ресурс] // «Инженерный вестник Дона», 2012, № 1. – Режим доступа: <http://ivdon.ru/magazine/archive/n1y2012/725> (доступ свободный) – Загл. с экрана. – Яз. рус.
3. Клёнушкин, А.А., Медведев, Б.С., Кабиров, Ю.В., Чебанова, Е.В. Синтез и электрохимические свойства твёрдого раствора $\text{LiMn}_{1/3}\text{Cr}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{O}_2$ со структурой $\alpha\text{-NaFeO}_2$ [Электронный ресурс] // «Инженерный вестник Дона»,

2014, № 1. – Режим доступа:

<http://www.ivdon.ru/magazine/archive/n1y2014/2267> (доступ свободный) –

Загл. С экрана. – Яз. рус.

4. Park K.-S., Venayad D. Im. A., Dylla A., Stevenson K., Goodenough J. LiFeO₂-Incorporated Li₂MoO₃ as a Cathode Additive for Lithium-Ion Battery Safety // J. Chem. Mater., 2012. – V. 24. – P. 2673.

5. Noh J.-K., Kim S, Kim H., Choi W., Chang W., Byun D., Cho B.-W. and Chung K. Y. Mechanochemical Synthesis of Li₂MnO₃ Shell/LiMO₂ (M = Ni, Co, Mn) Core-Structured Nanocomposites for Lithium-Ion Batteries // Scientific Reports, 2014. – V. 4. – P. 1.

6. Wu F., Li N., Su Y., Shou H., Bao L., Yang W., Zhang L., An R., and Chen S. Spinel/Layered Heterostructured Cathode Material for High-Capacity and High-Rate Li-Ion Batteries // Adv. Mater. 2013, – P. 1.

7. Su L., Jing Y. and Zhou Z. Li-ion battery materials with core-shell nanostructure // Nanoscale, 2011. – V. 3. – P. 3967.

8. Алфёров Ж.И. История и будущее полупроводниковых гетероструктур [Текст] // Физика и техника полупроводников, 1998. – Т. 32. – № 1. – С. 1.

9. Безносиков, Б.В., Александров, К.С. Кристаллы семейства делафоссита. [Текст]: Препринт № 843 Ф / Б.В. Безносиков. – Красноярск: институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, 2007. – 32 с.

10. Moore R. K. and White W. B. Study of Order-Disorder in Rock-Salt-Related Structures by Infrared Spectroscopy // J. of American Ceramic Society, 1970. – V. 53. – № 12. – P. 679.

11. Косова Н. В., Ануфриенко В. Ф., Ларина Т. В., Девяткина Е. Т. Синтез LiCoO₂ катодного материала для литий-ионных аккумуляторов с использованием механической активации. [Текст] // Химия в интересах устойчивого развития, 2001. –Т. 9 – № 2. – С. 235.

12. Julien C. Local Environment in 4-Volt Cathode Materials for Li-Ion Batteries // Materials for Lithium-Ion Batteries. – Springer Netherlands, 2000. – V. 85. – С. 309.