

Физическая химия

УДК 541.13; 546.71

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$

*К.В. Нефедова, О.В. Сивцова, В.Д. Журавлев,
В.Г. Бамбуров, Е.А. Павленко, Е.В. Галкина*

Исследованы условия синтеза $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ с двумя видами внутреннего органического топлива: поливинилового спирта и аминокеусной кислоты (глицина). Рассмотрено влияние природы органического компонента на электрохимические характеристики материала.

Ключевые слова: $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, глицин-нитратный синтез, катодный материал.

Введение

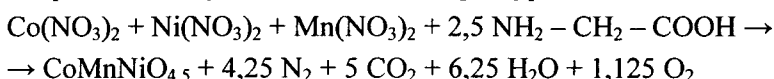
Оксид лития никеля марганца кобальта (3:1:1:1:6) представляет собой альтернативу широко известному LiCoO_2 [1]. Это более дешевый и менее токсичный материал по сравнению с LiCoO_2 и его аналогом LiNiO_2 [2]. Впервые он был получен твердофазным способом Ohshuku и Makimura [3]. Новый оксид представляет собой один из твердых растворов $\text{LiNi}_{0,5-x}\text{Mn}_{0,5-x}\text{Co}_{2x}\text{O}_2$, обладает слоистой ромбоэдрической структурой ($a = 2,85730 \text{ \AA}$, $c = 14,2250 \text{ \AA}$, пр.гр. R-3m). Известно, что электрохимическая активность и качество материала $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ весьма чувствительны к условиям синтеза [4]. В настоящей работе исследованы условия получения и характеристики $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ в реакциях combustion synthesis (CS) [5] с поливиниловым спиртом (ПВС) и аминокеусной кислотой (глицин). Цель работы – создать основу технологии производства катодного материала в интересах ОАО «Сатурн».

Экспериментальная часть

В качестве исходных реактивов использовали нитраты кобальта, никеля, марганца и лития. Синтез проводили в два этапа: на первом получали смешанный сложный оксид CoMnNiO_x , сжигая растворы, содержащие нитраты солей, и в качестве комплексующего агента и топлива – ПВС или глицин. Полученный тонкодисперсный порошок смешанного оксида трех металлов пропитывали раствором лития азотнокислого, сушили и отжигали при 900–1000 °С с последующим помолом в специальных стержневых мельницах из метакрилата при умеренных скоростях и нагрузке (2–3):1. После аттестации на монофазность, распределение, морфологию частиц и определения удельной поверхности полученный материал направлялся на электрохимические испытания. Содержание электрохимически активного материала в электродах составляло – 85 мас. %, 10 мас. % – электропроводная добавка, 5 мас. % – поливинилиденфторид. В качестве противоэлектрода применён литиевый электрод (металлический литий, армированный отожжённой никелевой сеткой). Электролит: 1 М раствор LiPF_6 в смеси этиленкарбоната с диметилкарбонатом (1:1 вес. ч.). В качестве сепаратора использовали материал марки ПОРП-А. Перед сборкой катоды были высушены при 130 °С в течение 16 часов в вакууме. Группы были собраны в атмосфере аргона и герметизированы в трехслойной фольге (ламинированная конструкция) с предварительным вакуумированием и заправкой электролитом. На ресурсные испытания было поставлено по две группы образцов, полученных с двумя видами топлива.

Обсуждение результатов

Теоретически в условиях стехиометрии уравнения



процесс протекает с полным восстановлением оксидов азота, выделяющихся при разложении нитратов металлов.

Однако ранее было показано [6], что оксиды *d*-металлов обладают каталитическим эффектом и восстановление диоксида азота начинается при меньших относительных концентрациях восстановителя (50–70 % от теоретического), в роли которого выступает как органическое топливо, так и окисляющиеся до более высоких степеней катионы Co^{2+} и Mn^{2+} . Поэтому содержание восстановителя в обоих случаях не превышало 0,7 от теоретического количества. Установлено, что интенсивность процесса CS исследуемого материала определяет наличие в исходном растворе кобальта азотнокислого. Процессы с ПВС протекают более спокойно, чем с глицином. Однако технологическим недостатком этого варианта синтеза является неконтролируемое увеличение объема реакционной массы при нагревании. По этой причине синтез с глицином в режиме объемного горения ($\phi = 0,8-1,0$) приводит к потерям продукта и более технологичными оказались режимы с $\phi < 0,8$.

Готовые порошки представляют овальные нано- и субмикронные частицы, собранные в агрегаты (рис. 1), с пиком распределения на 2–4 мкм (рис. 2) и удельной поверхностью 0,21–1,78 м²/г.

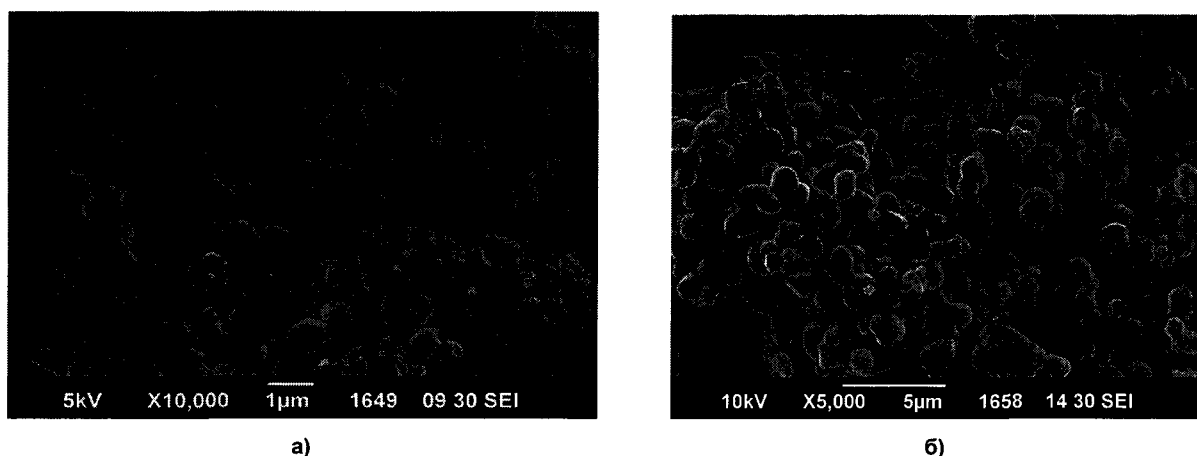


Рис. 1. Микрофотографии образцов $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, полученных с ПВС (а), с глицином (б)

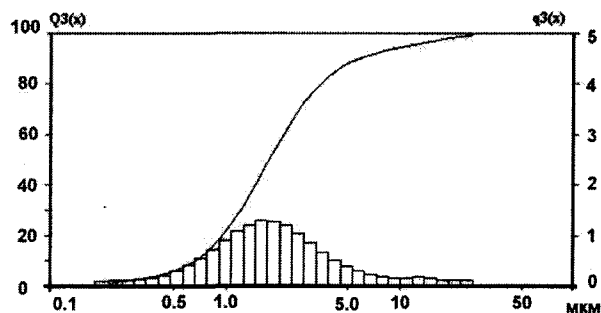


Рис. 2. Кривая распределения частиц по размеру

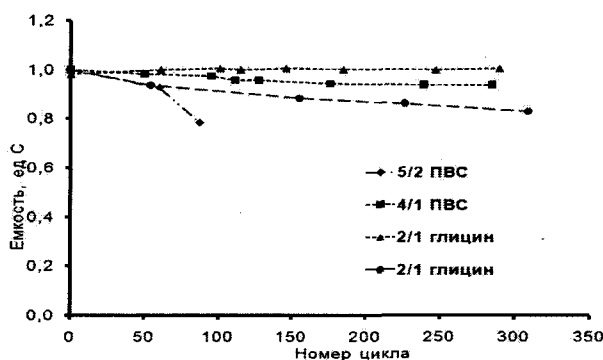


Рис. 3. Изменение емкости на контрольных циклах в процессе циклирования

Несмотря на близость характеристик оксида, полученного с ПВС и глицином, оценка начальной удельной емкости синтезированного катодного материала показала (рис. 3), что после 300 циклов деградация отсутствует лишь у образца, полученного с глицином. В табл. 1 представлены данные по измерению сопротивления материалов, полученных с ПВС и с глицином.

Там же для сравнения приведены характеристики образца кобальтата лития производства фирмы «Umicore» (LCO). Из представленных данных видно, что сопротивления синтезированных образцов примерно одинаковы. В то же время при использовании кобальтата лития аналогичные сопротивления меньше в 2–3 раза. Вероятно, истинное сопротивление синтезированного материала выше, чем у кобальтата лития вследствие влияния различной дисперсности образцов.

Начальную удельную емкость определяли в режиме: заряд током 5 мА до 4,2 В и разряд током 5 мА до 3,0 В. Было проведено три цикла (рис. 4). Как видно из полученных данных, удельная емкость образцов не имеет существенных отличий и находится в диапазоне 139–148 мА·ч/г.

Таблица 1

Измерение сопротивления материалов

№ образца	D50, мкм	Удельная поверхность (ВЕТ), м ² /г	R(1-Π), Ом·см при давлении прессования τ/см ²			Rh(1-Π), Ом·см проката
			0,9	2,0	2,8	
ПВС 1/12	1,4	0,82	3,2	1,8	1,6	20,6
ПВС 2/12	1,8	1,78	3,5	2,0	1,7	23,7
Глицин 4/12	3,4	0,21	3,3	1,9	1,6	18,6
LCO	11,0	0,22	0,9	0,8	0,6	5,2

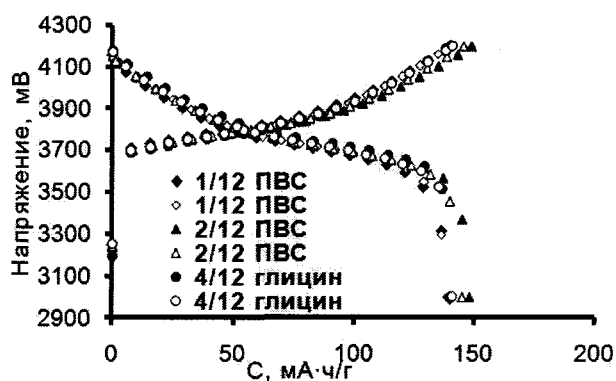


Рис. 4. Заряд–разряд на цикле тренировки $I_z = I_p = 0,1C$; $U_z = 4,2 В$; $U_p = 3 В$

Поляризационные характеристики оценивали при заряде до напряжения 4,2 В и разряде до 3,0 В одинаковыми токами заряда и разряда. Испытания проводили при трех значениях тока – 0,1С, 0,2С и 0,5С. Полученные результаты представлены в табл. 2. Видно, что средние разрядные напряжения образцов практически одинаковы и не зависят от вида горючего. Относительная разрядная емкость с ростом тока разряда повышается в ряду образцов от ПВС к глицину.

Таблица 2

Относительная разрядная емкость для различных токов

Ток	Номер электрохимической группы					
	ПВС 1	ПВС 1	ПВС 2	ПВС 2	Глицин	Глицин
0,1С	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
0,2С	0,91	0,90	0,935	0,94	0,97	0,95
0,5С	0,69	0,78	0,78	0,81	–	–

Были выполнены исследования начального циклирования токами 0,2 и 0,5С (рис. 5). На рис. 6 представлены результаты контрольных циклов перед началом циклирования током 0,5С и после 50 циклов. Как видно из представленных данных, деградация образцов, при токе циклирования 0,2С, возрастает в ряду глицин – ПВС. Хотя все образцы имели одинаковую предысторию, для токового режима 0,5С соотношение по стабильности образцов не так очевидно. Но просматривается некоторая начальная деградация на проведенных циклах. Возможно, она связана с большим суммарным количеством циклов в различных режимах.

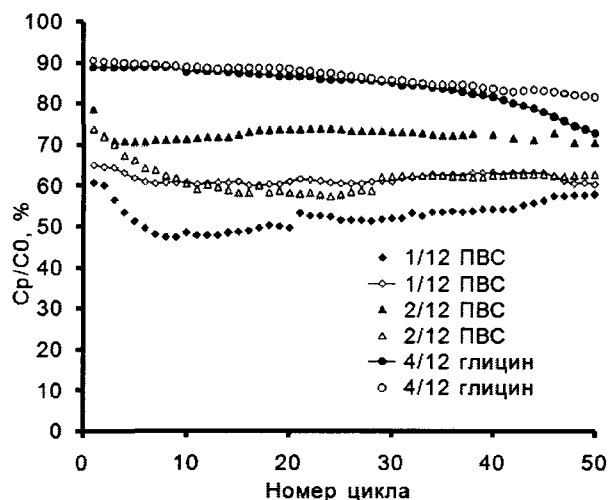


Рис. 5. Циклирование током $I_z = I_p = 0,5C$ в интервале напряжений 4,2–2,7 В; $t = 22\text{--}24\text{ }^\circ\text{C}$

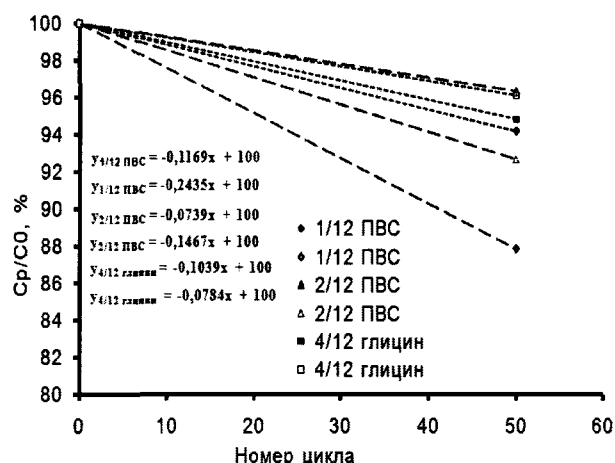


Рис. 6. Изменение емкости на контрольных циклах $I_z = I_p = 0,1C$

Заключение

Результаты проведенных испытаний показывают, что характеристики материала не уступают известным импортным образцам.

Работа выполнена в рамках проекта ОХНМ № 09-Т-3-10.

Литература

- Rossen, E. Structure and electrochemistry of $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ / E. Rossen, C.D.W. Jones, J.R. Dahn // *Solid State Ionics*. – 1992. – Vol. 57, № 3–4. – P. 311–318.
- Ohzuku, T. Layered lithium insertion material of $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$: A possible alternative to LiCoO_2 for advanced lithium-ion batteries / T. Ohzuku, Y. Makimura // *Chemistry Letters*. – 2001. – Vol. 8. – P. 744–745.
- Ohzuku, T. Layered lithium insertion material of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for lithium-ion batteries / T. Ohzuku, Y. Makimura // *Chemistry Letters*. – 2001. – Vol. 7. – P. 642–643.
- Effect of synthesis method on the electrochemical performance of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ / D. Li, T. Muta, L. Zhang et al. // *Journal of Power Sources*. – 2004. – Vol. 132. – P. 150–155.
- Mukasyan, A.S. Solution combustion synthesis of nanomaterials / A.S. Mukasyan, P. Epstein, P. Dinka // *Proceedings of the combustion institute*. – 2007. – Vol. 31. – P. 1789–1795.
- Журавлев, В.Д. Получение нанооксидов меди и никеля / В.Д. Журавлев, К.В. Нефедова, О.Г. Резнических // *Альтернативная энергетика и экология*. – 2007. – № 8. – С. 20–24.

Поступила в редакцию 17 ноября 2010 г.

SYNTHESIS AND ELECTROCHEMICAL CHARACTERISTICS OF $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ CATHODE MATERIAL

Conditions of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ synthesis with two kinds of internal organic fuel (polyvinyl alcohol and aminoacetic acid (glycine)) are investigated. Influence of the organic component nature on the electrochemical characteristics of a material is considered.

Keywords: $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, glycine-nitrate synthesis, cathode material.

Nefedova Ksenia Valerievna – engineer, Institute of solid state chemistry, Ural branch of Russian academy of sciences. 91, Pervomaiskaya st, Ekaterinburg, 620990.

Нефедова Ксения Валерьевна – инженер, Учреждение Российской академии наук Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН. 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91.
E-mail: nefedova@ihim.uran.ru

Sivtsova Olga Viktorovna – researcher, Institute of solid state chemistry, Ural branch of Russian academy of sciences. 91, Pervomaiskaya st, Ekaterinburg, 620990.

Сивцова Ольга Викторовна – научный сотрудник, Учреждение Российской академии наук Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН. 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91.

E-mail: lab5@ihim.uran.ru

Zhuravlev Victor Dmitrievich – PhD (Chemistry), head of laboratory, Institute of solid state chemistry, Ural branch of Russian academy of sciences. 91, Pervomaiskaya st, Ekaterinburg, 620990.

Журавлев Виктор Дмитриевич – к.х.н., зав. лаб., Учреждение Российской академии наук Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН. 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91.

E-mail: zhvd@ihim.uran.ru

Bamburov Vitaly Grigor'evich – Corresponding Member of the RAS, Dr. Sc. (Chemistry), principal researcher. Laboratory of chemistry of rare-earth element compounds. Institute of Solid State Chemistry, UB RAS. Address: 91, Pervomaiskaya ul., Ekaterinburg, 620990.

Бамбуров Виталий Григорьевич – член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник. Лаборатория химии соединений редкоземельных элементов. Институт химии твердого тела УрО РАН. 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91.

E-mail: bam@ihim.uran.ru

Galkina Elena Vladimirovna – engineer, JSC “Saturn”, Solnechnaya, 6 Krasnodar, 350072.

Галкина Елена Владимировна – инженер, ОАО «Сатурн», 350072, г. Краснодар, ул. Солнечная, 6.

E-mail: ikc@zit.kuban.ru

Pavlenko Elena Anatoljevna – engineer, JSC “Saturn”, Solnechnaya, 6 Krasnodar 350072.

Павленко Елена Анатольевна – инженер, ОАО «Сатурн», 350072, г. Краснодар, ул. Солнечная, 6.

E-mail: saturn-pavlenko@mail.ru