

На правах рукописи



Воронов Всеволод Андреевич

**Наночастицы сложных оксидов $\text{Li}_{1+z}(\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c)_{1-z}\text{O}_{2-\delta}$; получение,
строение и свойства**

02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2017

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН) и в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Московский технологический университет» (МИТХТ)

Научный руководитель: Губин Сергей Павлович, доктор химических наук, профессор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Официальные оппоненты: Кулова Татьяна Львовна, доктор химических наук, заведующая лабораторией Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук;
Шляхтин Олег Александрович, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», Химический факультет

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

Защита состоится «08» февраля 2017 года в 11 часов 00 минут на заседании Диссертационного совета Д 002.021.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук по адресу 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д.31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОНХ РАН и на сайте www.igic.ras.ru.

Автореферат разослан «15» декабря 2016 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

кандидат химических наук



А.Ю. Быков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы Изучение свойств систем, содержащих наноразмерные объекты, актуально с точки зрения как фундаментальной, так и практического применения таких систем и объектов в ряде новых технологий. Среди наночастиц оксидов переходных металлов особое место занимают сложные по составу частицы, интерес к которым в последнее время постоянно возрастает. В частности, наноструктурированные многокомпонентные оксиды состава $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{Co}_d\text{O}_{2-\delta}$ ($0 \leq a \leq 0,2$, $0 \leq b \leq 0,5$, $0 \leq c \leq 1,5$, $0 \leq d \leq 0,9$) (далее NMC) являются наиболее предпочтительными в качестве катодных материалов для химических источников тока.

В настоящее время именно литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) являются наиболее перспективными среди перезаряжаемых электрохимических систем и имеют наибольший потенциал дальнейшего совершенствования. Поэтому ЛИА получили столь широкое применение при создании не только бытовой портативной техники, но и в робототехнике, аэрокосмической отрасли, стационарных накопителях энергии, а также в гибридных и полностью электрических транспортных средствах. Основные преимущества ЛИА по сравнению с другими типами аккумуляторов заключаются в их надежности, высокой удельной емкости и длительной циклируемости. Однако в связи с постоянно растущим энергопотреблением возникает необходимость постоянно совершенствовать ЛИА и значительно увеличивать как основные электрохимические характеристики электродов, которые в существенной степени зависят от структуры и свойств применяемых катодных и анодных материалов, так и надёжность всей системы.

При получении наноструктурированных сложных оксидов, применяемых в качестве катодных материалов, обладающих конкурентоспособными электрохимическими характеристиками, важно контролировать элементный состав, форму, размер частиц и их распределение, а также степень однородности фазового состава и катионного разупорядочения в кристаллической структуре. Важно отметить, что метод получения будет значительно влиять на вышеуказанные параметры продукта, причем выбор метода и подбор его условий производится на основании состава сложных оксидов. На данный момент существует всего лишь небольшое количество методов получения наноразмерных сложных оксидов с различными кристаллическими структурами, при этом все они обладают рядом недостатков, таких как длительность процесса, высокая степень катионного разупорядочения в кристаллической структуре, а также широкое распределение частиц по размерам.

Таким образом, **цель настоящего исследования** – разработка нового метода получения наноразмерных сложных оксидов с высокой степенью однородности фазового состава, сохранением исходного стехиометрического состава металлов, низкой степенью катионного разупорядочения и узким распределением частиц по размерам, а также определение влияния варьирования условий синтеза на основные физико-химические и электрохимические свойства полученных материалов.

В качестве **объектов исследования** были выбраны наноразмерные сложные оксиды состава $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{Co}_d\text{O}_{2-\delta}$ ($0 \leq a \leq 0,2$, $0 \leq b \leq 0,6$, $0 \leq c \leq 1,5$, $0 \leq d \leq 0,9$), покрытые тонкой углеродной оболочкой и без нее.

Для достижения поставленной цели предстояло решить следующие **задачи**:

Часть 1:

1. Разработать методы и подобрать оптимальные условия синтеза наноразмерных сложных оксидов с предельной степенью однородности фазового состава и низкой катионного разупорядочения, а также контролируемым мольным соотношением металлов, формой и распределением частиц по размерам.

2. Исследовать возможность получения различных однофазных многокомпонентных оксидов (с пр. гр. R-3m, Fd3m, C2/m) методом термодеструкции металлсодержащих соединений в масле с последующей высокотемпературной обработкой, а также детально изучить процесс фазовых превращений в ходе термической обработки.

3. Исследовать влияния условий синтеза (атмосфера и температура обработки, содержание углеводородов в реакторе, скорость нагрева и время выдержки) сложных оксидов на их основные физико-химические свойства.

4. Исследовать влияния методов получения сложных оксидов состава $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_{2-\delta}$ ($0,3 \leq x \leq 0,6$; $0,2 \leq y \leq 0,4$) на их основные физико-химические свойства. Выявить отличительные особенности каждого из методов на параметры получаемых материалов.

Часть 2:

1. Провести подбор оптимального состава положительного электрода (катода) и условий заряда/разряда модельных литий-ионных ячеек.

2. Определить основные электрохимические характеристики (зарядная и разрядная емкости, циклируемость при различных нагрузках) наноразмерных сложных оксидов различных составов, полученных методом термодеструкции металлсодержащих соединений в масле с последующей высокотемпературной обработкой.

3. Провести сравнительный анализ основных электрохимических характеристик сложных оксидов одинакового стехиометрического состава, полученных различными методами.

4. Исследовать возможность увеличения электрических характеристик катода на основе наноразмерных сложных оксидов состава $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{Co}_d\text{O}_{2-\delta}$ ($0 \leq a \leq 0,2$, $0 \leq b \leq 0,6$, $0 \leq c \leq 1,5$, $0 \leq d \leq 0,9$), покрытых различными углеродными оболочками, в том числе – графеноподобными.

Научная новизна работы

- Впервые методом термодеструкции смеси металлсодержащих соединений в раствор – расплаве полиэтилена в масле с последующей высокотемпературной обработкой были получены core/shell (ядро/оболочка) наночастицы сложных оксидов состава $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{Co}_d\text{O}_{2-\delta}$ ($0 \leq a \leq 0,2$, $0 \leq b \leq 0,6$, $0 \leq c \leq 1,5$, $0 \leq d \leq 0,9$), покрытые тонкой углеродной оболочкой. Получены многокомпонентные оксиды с контролируемым элементным и фазовым составом, обладавшие низкой степенью катионного смешения ионов лития и переходных металлов, с узким распределением частиц по размерам и испытаны в качестве катодных материалов в ЛИА.

- Методами ТГА/ДСК совместно с РФА выявлены температурные области основных тепловых эффектов и фазовых переходов синтезированных объектов, при этом были подобраны оптимальные режимы термической обработки при различных методах.

- Установлено влияние метода получения сложных оксидов состава $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_{2-\delta}$ ($0,3 \leq x \leq 0,6$; $0,2 \leq y \leq 0,4$) и увеличения содержания никеля в их составах на степень однородности фазового состава, катионного разупорядочение и морфологию. Образцы, полученные методом ТМСС, обладали наилучшими значениями, при этом увеличение содержания никеля от 0,33 до 0,6 в составе сложных оксидов привело к увеличению степени катионного смешения ионов металлов в структуре и емкостных характеристик.

- Проведены исследования влияния толщины и природы углеродной оболочки сложных оксидов на основные электрохимические свойства электрода на его основе.

Практическая значимость работы

- Разработан двухстадийный метод и подобраны оптимальные условия синтеза core/shell наночастиц сложных оксидов состава $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{Co}_d\text{O}_{2-\delta}$ ($0 \leq a \leq 0,2$, $0 \leq b \leq 0,6$, $0 \leq c \leq 1,5$, $0 \leq d \leq 0,9$), покрытых тонкой углеродной оболочкой, которые обладали конкурентоспособными электрохимическими

характеристиками. Такой метод в дальнейшем может быть применен на производстве, а материалы использованы для создания высокоемкостных литий-ионных аккумуляторов.

- Впервые предложена технология создания катода, состоящего только из core/shell наночастиц сложных оксидов с графеном, без использования дополнительных высокопроводящих добавок.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Результаты физико-химического исследования core/shell наночастиц сложных оксидов ($\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$, $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$), а также установления природы их оболочки. Результаты электрохимических испытаний полученных сложных оксидов в модельных ЛИА.

2. Результаты физико-химических исследований сложного оксида состава $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$, полученного методом ТМСС при различных условиях. Результаты электрохимических испытаний сложных оксидов в модельных ЛИА.

3. Результаты сравнительного исследования физико-химических характеристик сложных оксидов состава $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_{2-\delta}$ ($0,3 \leq x \leq 0,6$; $0,2 \leq y \leq 0,4$), полученных различными методами, а также их связь с электрохимическими характеристиками.

4. Результаты исследования влияния поверхностной модификации core/shell наночастиц сложных оксидов графеном и его производными на основные физико-химические и электрохимические свойства.

Личный вклад автора

Вклад автора в диссертационную работу состоит в непосредственном участии в постановке целей и задач исследования, а также в синтезе образцов, исследовании их физико-химических свойств (самостоятельная съемка на приборах или с оператором прибора), сборке модельных литий-ионных ячеек и их испытаний, в обработке и обобщении литературных данных и полученных результатов, формулировке выводов, подготовке научных публикаций и докладов на внутренних и международных конференциях. Представленные в работе результаты получены лично автором или при его непосредственном участии в период 2012-2016 гг.

В выполнении отдельных разделов работы принимали непосредственное участие студенты МИТХТ и РУДН Быстров А.А., Юрлова Е.В. и Швецов А.О., у которых автор являлся руководителем магистерских диссертаций.

Апробация работы

По материалам настоящей работы были представлены доклады на следующих Российских и Международных научных конференциях:

Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (Москва, 2013, 2014), Всероссийская молодежная научная конференция «Инновации в материаловедении» (Москва, 2013), Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики (Санкт-Петербург, 2013, 2015), XV научная конференция отдела полимеров и композиционных материалов (Москва, 2014), NanoIzrael (Tel Aviv, Israel, 2014), V конференция молодых ученых по общей и неорганической химии ИОНХ РАН (Москва, 2015), Первая Российская конференция «Графен: молекула и 2D-кристалл» (Новосибирск, 2015), 13-ое Совещание с международным участием «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» (Черноголовка, 2016), XIV Международная конференция "Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах" (Суздаль, 2016).

Публикации по теме диссертации

Результаты исследования отражены в 22 печатных работах, из которых 5 статей в ведущих рецензируемых российских и иностранных научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ, 1 Патент РФ на изобретение №2536649 (28.10.2013г. Россия, РСТ) и 16 тезисов докладов всероссийских и международных конференций.

Объем и структура работы

Диссертационная работа состоит из введения, а также двух частей, каждая из которых содержит три главы (обзор литературы, экспериментальная часть, основные результаты исследования и их обсуждения), заключение и выводы, а также список цитируемой литературы, состоящей из 167 ссылок. Диссертационная работа изложена на 150 страницах машинописного текста, включая 60 рисунков и 11 таблиц.

Исследования выполнены в лаборатории ООО «АкКо Лаб» при полной финансовой поддержке.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введение обоснована актуальность исследования, сформулированы основные цели и задачи работы, научная новизна, практическая значимость работы.

Часть 1.

В первой главе представлен подробный аналитический обзор литературных данных. В ходе чего было выявлено, что из-за повышения спроса на устройства хранения энергии, в последнее время со стороны материаловедов со всего мира значительно увеличился интерес к улучшению основных физико-химических и электрохимических свойств сложных оксидов металлов, которые выступают в

качестве основных катодных материалов в ЛИА. При этом создание многокомпонентных оксидов и уменьшение размера частиц, благодаря синергетическому эффекту, должно привести к значительному улучшению основных параметров. Первый раздел этой главы посвящен анализу основных физико-химических свойств известных сложных оксидов, а также их композитов. Рассмотрены методы получения данных оксидов и модификации их поверхности, а также установление влияния метода на основные физико-химические свойства полученных материалов (элементный и фазовый состав, морфология, гранулометрический состав, кристаллографические параметры).

Во второй главе описаны методы и условия синтеза core/shell наночастиц сложных оксидов состава $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{Co}_d\text{O}_{2-\delta}$ ($0 \leq a \leq 0,2$, $0 \leq b \leq 0,6$, $0 \leq c \leq 1,5$, $0 \leq d \leq 0,9$) с различными кристаллическими структурами, покрытых тонкой углеродной оболочкой. Также для сравнения основных физико-химических свойств продуктов, полученных различными подходами, описаны дополнительные методы, а именно, модифицированный твердофазный («традиционный») и золь-гель. Исследование синтезированных образцов проводили методами рентгенофазового анализа на автоматическом дифрактометре D8 Advance (Bruker), атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) на установке серии iCAP 6300 фирмы Thermo Electron Corp., термогравиметрический анализ с дифференциальной сканирующей калориметрией (ТГА/ДСК) на анализаторе SDT Q600, сканирующей электронной микроскопии на приборе Carl Zeiss Supra 40-30-87 с приставкой энергодисперсионного микроанализатора и просвечивающей электронной микроскопии на установках Leo 912 AB Omega и Tescan G2 30 S-TWIN, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на установке PHI 5500 ESCA фирмы Physical Electronic, спектроскопии комбинационного рассеяния на спектрометре Renishaw U1000, СНN-анализа на анализаторе Карло Эрба – 1106.

Третья глава посвящена обсуждению полученных результатов, включавшая три раздела.

3.1. Получение core/shell наночастиц сложных оксидов ($\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$, $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$), покрытых углеродной оболочкой, методом термодеструкции металлосодержащих соединений в масле

При синтезе core/shell наночастиц сложных оксидов ($\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ (ПЭ-MN), $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ (ПЭ-LNMC)), покрытых углеродной оболочкой, впервые был использован метод термодеструкции металлосодержащих соединений в раствор - расплаве полимер – масло с последующей высокотемпературной обработкой. Первой стадией являлось введение по каплям раствора смеси солей металлов в

раствор-расплав полиэтилен-масло. При этом реализовались нанореакторы, из которых в газовую фазу вместе с растворителем уходили летучие компоненты, образовавшиеся в результате термораспада вводимых солей в реакционную смесь, и образовывались наночастицы, состав которых задавался исходным мольным соотношением металлов и концентрацией солей в растворе. Второй стадией являлась постадийная термическая обработка до 900°C в среде воздуха и/или инертного газа.

Исследованы образцы после каждой стадии процесса: 1-ое – наночастицы смеси оксидов в углеводородной матрице (прекурсоры); 2-ое – наноструктурированные сложные оксиды, покрытые углеродной оболочкой.

3.1.1. Исследование наночастиц смеси оксидов металлов (прекурсоров - $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$, $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$) в углеводородной матрице

В ходе исследования полученных образцов, было установлено, что использование этого подхода позволило реализовать термораспад вводимой смеси ацетатов в полиэтиленовой матрице и получить изолированные друг от друга наночастицы со средним размером $2 \pm 0,6$ нм (рис.1), состоявшие из смеси оксидов с мольным соотношением металлов, заданным в исходном растворе солей.

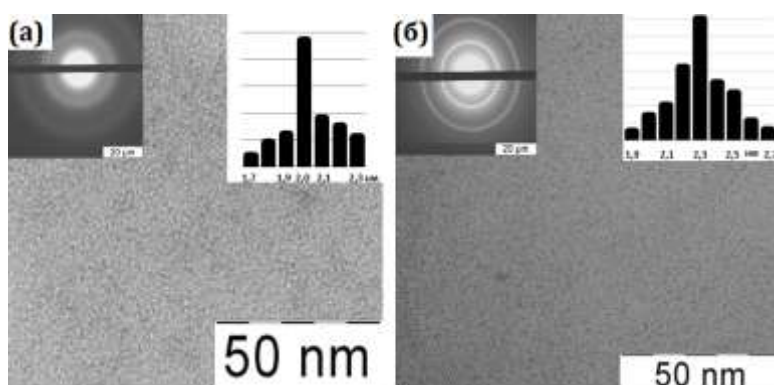


Рис. 1. Микрофотографии ПЭМ наночастиц прекурсора в полиэтиленовой матрице (а) ПЭ-MN, б) ПЭ-LNMC)

Из данных ТГА/ДСК было установлено, что содержание смеси оксидов металлов в углеводородной матрице составило ≈ 30 мас. %, что коррелировало с теоретическими расчётами. При этом основная потеря массы прекурсоров ПЭ-MN и ПЭ-LNMC происходила в интервале температур 240 – 380°C, сопровождавшаяся экзотермическими тепловыми эффектами, которые относились к реакциям окисления летучих продуктов термолиза.

3.1.2. Исследование сложных оксидов, покрытых углеродной оболочкой

Опираясь на вышеуказанные данные, термическая обработка прекурсоров проводилась постадийно, с выдержкой в интервале температур 250 - 600°C (MN250 - MN600 и LNMC250 – LNMC600). При этом методом АЭС-ИСП было установлено сохранение исходного мольного соотношения металлов во всех составах прекурсоров после каждой стадии отжига. Данный факт являлся очень

важным, так как на сегодняшний день, сохранение исходного стехиометрического состава металлов и достижение высокой степени однофазности являются основными проблемами множества методов при получении наноразмерных многокомпонентных систем.

Из полученных дифрактограмм (рис. 2) видно, что уже после термической обработки при 350°C появлялись рефлексы, соответствовавшие кристаллическим структурам с пространственной группой Fd3m для MN350 и R-3m для LNMC350, однако, также присутствовали примесные фазы, относившиеся к карбонату лития и оксидам переходных металлов. Более того с повышением температуры до 600°C ширина рефлексов уменьшалась, а интенсивность увеличивалась, что также свидетельствовало о росте кристаллитов (с 70 и 50 нм после 350°C до 140 и 90 нм после 600°C для MN (MN600) и LNMC (LNMC600) соответственно), при этом примесные фазы пропадали. На дифрактограмме LNMC600 присутствовал рефлекс в области 22-23° 2theta, соответствовавший катионной ориентации, присутствующей в слоях Li₂MnO₃.

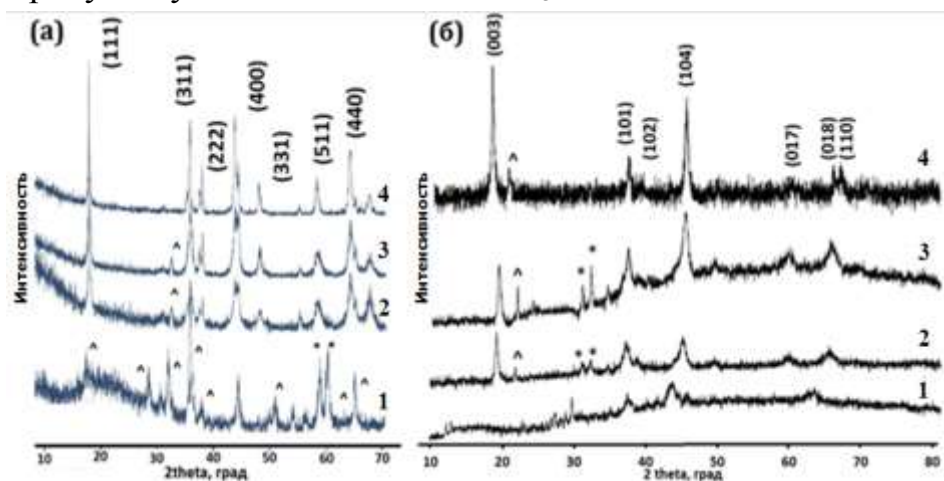


Рис. 2. Дифрактограммы образцов после температурной обработки при: 1 – 250°C, 2 – 350°C, 3 – 450°C, 4 – 600°C (а) - ПЭ-MN, ^ - Mn₃O₄, * - MnO; б) LNMC, ^ - Li₂MnO₃, * - Li₂CO₃)

Благодаря просвечивающей электронной микроскопии было установлено, что кристаллиты MN600 и LNMC600 покрыты сплошной наноразмерной оболочкой, размер которой варьировался от 1 нм до 5 нм (рис. 3). При этом методом СНН-анализа определено наличие углерода, содержание которого составило 4,3 и 4,4 мас. % для MN600 и LNMC600 соответственно.

На КР-спектрах (рис. 4 (а)) присутствовали рефлексы, относившиеся к G-линии (~1580 см⁻¹), характеризующей колебания системы sp² углеродных связей, и D – линии (~1350 см⁻¹), характеризующей колебания системы sp³ углеродных связей, при этом отношение I(D)/I(G) > 0,78, что свидетельствовало о наличии нанокристаллического и аморфного углерода с содержанием sp³-фазы > 20 %. Также установлено, что пики в интервале от 400 до 650 см⁻¹ характерны для оксидов металлов.

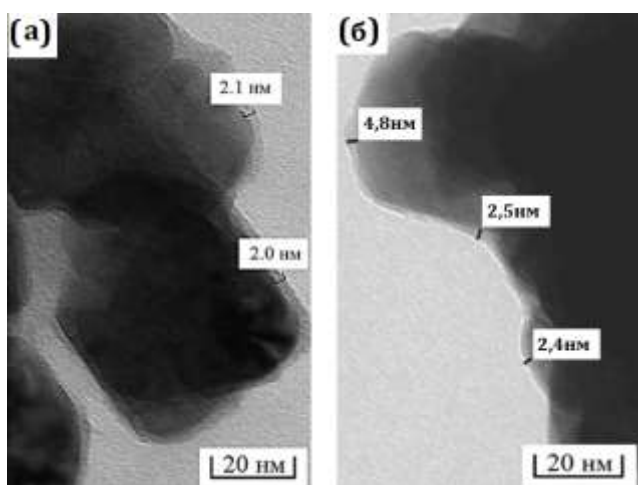


Рис. 3. Микрофотографии ПЭМ а) MN600, б) LNMC600

Рентгенофотоэлектронная спектроскопия MN600 и LNMC600 показала наличие интенсивного пика при 285,5 эВ, соответствовавшего большому количеству С – С и С = С группировок, и малоинтенсивному пику при 289,9 эВ - эпокси – группам (С-О-С).

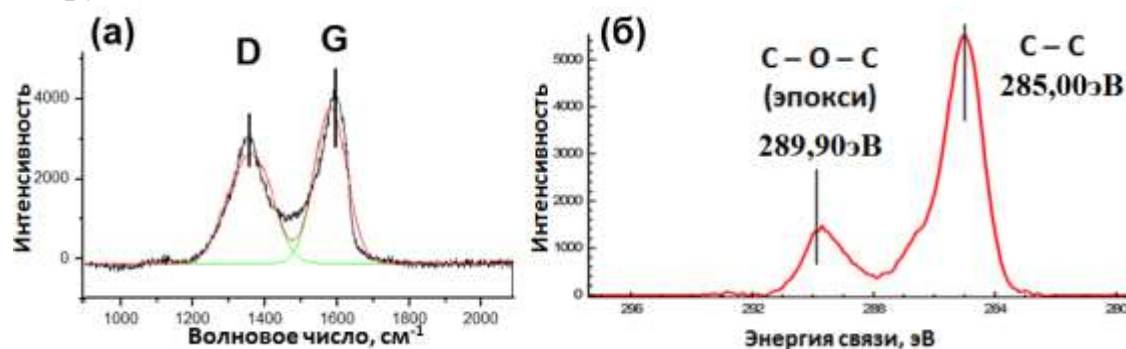


Рис. 4. Результаты исследования углеродной оболочки на поверхности LNMC а) КР - спектроскопия, б) РФЭС

3.2. Исследование влияния условий синтеза на основные физико-химические свойства сложного оксида состава $(Li_{1,2}Ni_{0,2}Mn_{0,4}Co_{0,2}O_2)$

Как известно, в структуре LNMC существует проблема катионного разупорядочения, то есть катионного смешения между ионами лития и двухвалентного никеля в структуре, вызванного замещением ионами никеля Ni^{2+} ионов лития в их позициях, из-за сходства их ионных радиусов (0,69 Å и 0,76 Å соответственно). На отношении интенсивностей пиков (003) и (104) влияет степень разупорядочения ионов в 3а (слоях лития) и в 3б (слоях переходных металлов) положениях кристаллической решетки, при этом нежелательное катионное разупорядочение будет присутствовать при отношении интегральных интенсивностей пиков (003) и (104) менее 1,2, а так же (101) к (006) и (012) более 1,6. Также установлено, что для завершения процессов кристаллографического упорядочения требуются температуры свыше 750°C.

Учитывая вышеуказанные проблемы, было предложено изменить ряд параметров синтеза на примере LNMC, как менее изученного и более перспективного материала. Первоначально было проведено исследование влияния температуры и атмосферы обработки на основные физико-химические свойства. Дифрактограммы образцов, полученных после термообработки в интервале температур 600 - 900°C: а) в стандартных условиях, в комбинированном режиме аргон/воздух (LNMC600 – LNMC900) и б) в атмосфере воздуха (LNMC600-B – LNMC900-B), приведены на рисунке 5. У всех образцов LNMC рефлекс характерны слоистой кристаллической структуре с пр. гр. R-3m, при этом присутствовал пик в районе $22-23^\circ 2\theta$, соответствовавший фазе Li_2MnO_3 . Образцы LNMC600 и LNMC600-B обладали слабой степенью кристалличности и относительно высоким катионным смещением, о чем свидетельствовала степень расщепления пар рефлексов (012)/(006) и (018)/(110), а также соотношение интегральных интенсивностей пиков (003)/(104) - 1,24 и 1,22 соответственно. С увеличением температуры степень упорядочения структуры также возрастала. Более отчетливое расщепление дифракционных пар (006)/(012) и (018)/(110) наблюдалось у LNMC800, а отношение интегральных интенсивностей пиков (003)/(104) составляло 1,84 и 1,74, а (101)/(006)+(012) – 1,36 и 1,58 для LNMC800 и LNMC800-B соответственно, но при этом размер кристаллитов значительно увеличивался относительно LNMC600 и LNMC600-B. Результаты СЭМ подтверждали, что для LNMC, полученных при стандартных условиях, рост первичных кристаллитов составил от 90 до 360 нм в интервале температур от 600 до 900°C с выдержкой в течение 12 ч, а в атмосфере воздуха - от 120 до 460 нм (рис. 6).

Следовательно, в случае стандартных условий термическое разложение углеводородов происходило более равномерно, что значительно сдерживало процесс агломерации частиц. При этом у образца LNMC900 степень катионного разупорядочения возрастала, по всей вероятности, это связано с началом термического распада или фазового превращения LNMC. Более того, методом СНН-анализа определено содержание углерода, которое находилось в диапазоне от 2,3 до 4,4 мас. % для LNMC600 - LNMC900.

Образец LNMC, полученный после постадийной термической обработки с выдержкой при 800°C в течение 12 ч при стандартных условиях, являлся наиболее перспективным образцом, обладавшим средним размером первичных кристаллитов 230 нм и высокой степенью катионного упорядочения $I(003) / I(104) > 1,2$ и $I(101) / I[(006)+(012)] < 1,6$, то есть малой степени катионного смещения между ионами лития и двухвалентного никеля.

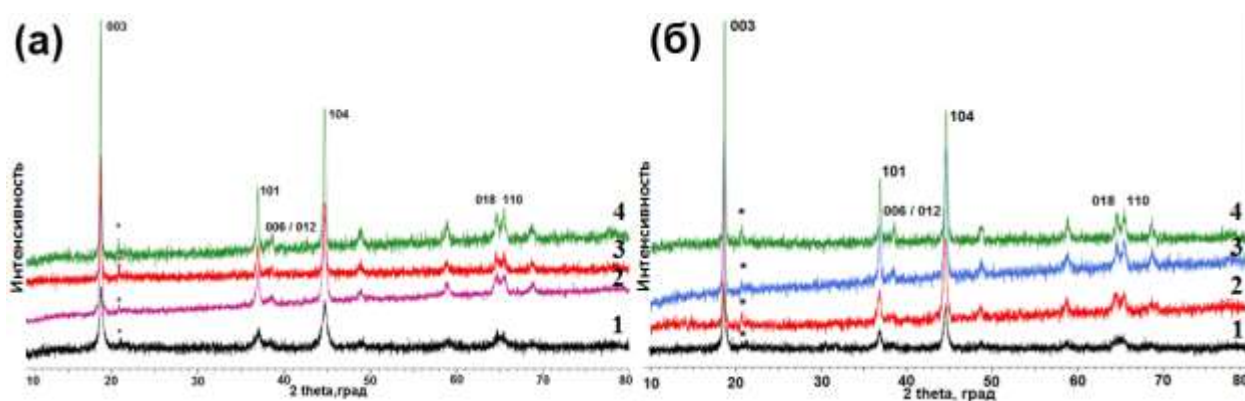


Рис. 5. Дифрактограммы LNMC после выдержки при температуре 1) 600°C, 2) 700°C, 3) 800°C, 4) 900°C в а) стандартных условиях, б) атмосфере воздуха (* - Li_2MnO_3)

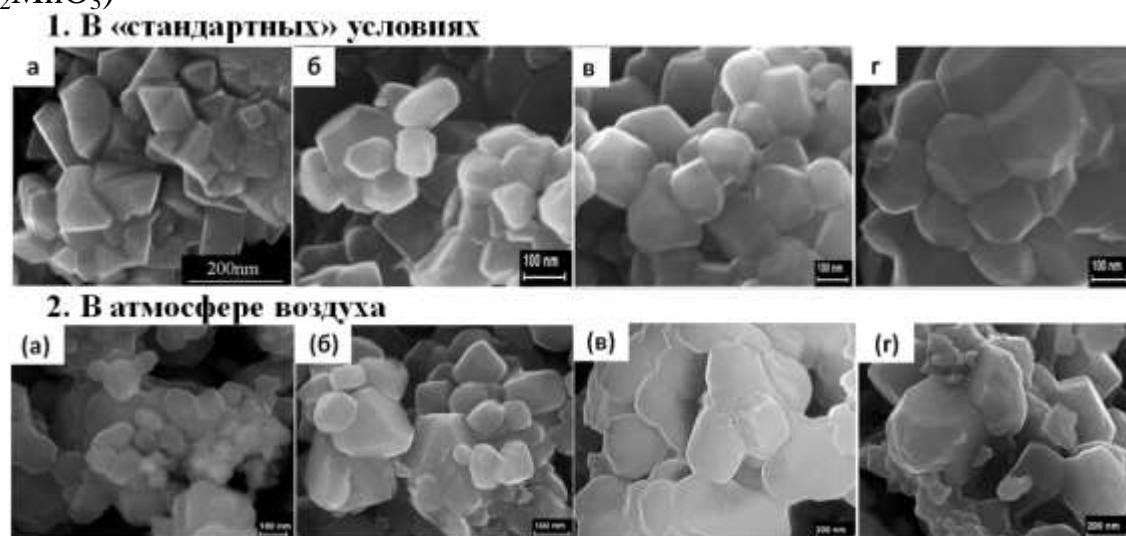


Рис. 6. Микрофотографии СЭМ LNMC, полученные в 1) стандартных условиях, 2) атмосфере воздуха при температуре а) 600°C, б) 700°C, в) 800°C, г) 900°C

Методом РФЭС были установлены степени окисления никеля, марганца и кобальта в LNMC800, которые составили +2, +4, +3 соответственно (рис.7). Было замечено, в спектре $\text{Ni}2p$, кроме основных линий $\text{Ni}2p^{3/2}$ и $\text{Ni}2p^{1/2}$, наблюдались интенсивные линии с энергией на ~6 - 7 эВ выше основных линий. Согласно литературе, наличие интенсивных пиков характерно для парамагнитных соединений, содержащих ионы Ni^{2+} . При этом увеличение содержания никеля в образцах приводит к существенному сдвигу максимума линии $\text{Ni}2p^{3/2}$ в сторону больших энергий связи. Как правило, наблюдаемый сдвиг связывают с окислением никеля и образованием ионов Ni^{3+} .

При одностадийной изотермической выдержке, то есть нагреве прекурсоров при стандартных атмосферных условиях без постадийной обработки в интервале 250 - 450°C от комнатной температуры до 600 - 800°C с выдержкой в течение 12ч, были получены образцы LNMC600-БВ и LNMC800-БВ с высокой степенью

катионного разупорядочения, отношение $I(003) / I(104)$ составило 1,03 и 1,18, а $I(101) / I[(006)+(012)]$ 1,84 и 1,69 соответственно. Более того, полученные кристаллиты имели слабо ограниченную форму, широкое распределение частиц по размерам со средним размером 180 и 340 нм.

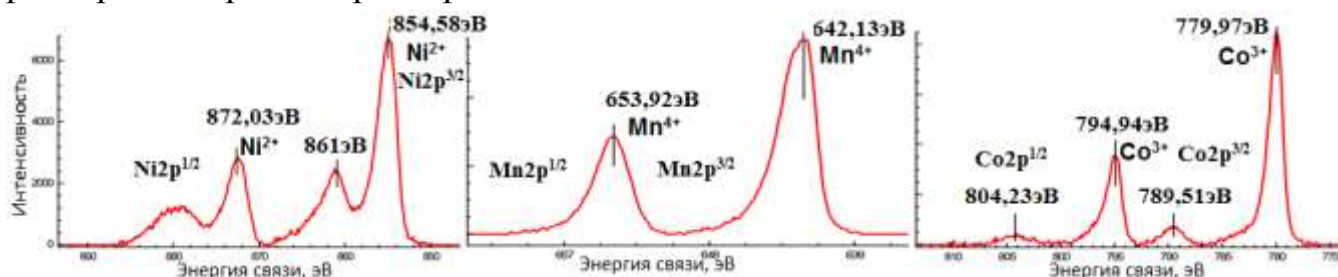


Рис. 7. Результаты РФЭС для сложного оксида LNMC800

При увеличении времени выдержки с 12 до 24 ч при 800°C и изменении содержания углеводородов в реакторе, чтобы концентрация сложных оксидов в углеводородной матрице составляла от 15 до 60 мас. %, получались LNMC с рефlekсами характерными слоистой кристаллической структуре с пр. гр. R-3m с дополнительной фазой Li_2MnO_3 (рис.8). С увеличением времени выдержки с 12 до 24 ч степень катионного разупорядочения возрастала, но сохранялось в необходимом диапазоне, отношение интегральных интенсивностей пиков (003) / (104) составило 1,83; 1,84; 1,72, а (101) / ((006)+(012)) – 1,34; 1,36; 1,41 соответственно. Однако при этом увеличивался средний размер кристаллитов от 280 до 380 нм после 15 и 24 ч обработки соответственно.

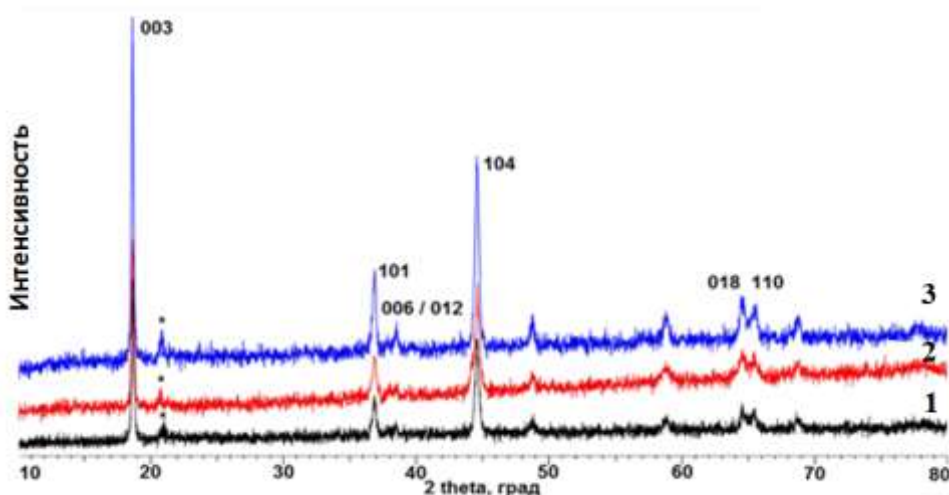


Рис. 8. Дифрактограммы NMC после выдержки при 800°C в течение 1) 12ч, 2) 15ч, 3) 24ч (* - Li_2MnO_3)

Уменьшение и увеличение в два раза относительно 30 мас. % содержания сложных оксидов в углеводородной матрице, привело к получению кристаллитов с большим разбросом по размерам. Было установлено, что средний размер агломератов (D50) составил 9,4; 6,3 мкм, а разброс первичных кристаллитов - 80-450 и 130-630 нм для LNMC800-15 и LNMC800-60 соответственно.

3.3. Влияние метода получения сложных оксидов состава $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_{2-\delta}$ ($0,3 \leq x \leq 0,6$; $0,2 \leq y \leq 0,4$) на их основные физико-химические свойства

Анализ литературных данных показал, что выбор метода получения прекурсоров и условий их последующей термообработки влияет на их основные физико-химические свойства. При этом наиболее распространенным и доступным методом является твердофазный метод (ТФ), механическое смешение при одновременном измельчении исходных реагентов с последующей термической обработкой. Еще одним перспективным и доступным подходом является золь-гель метод (ЗГ) с последующей термической обработкой полученных наноразмерных прекурсоров. При этом результаты физико-химического исследования и электрохимических испытаний сложных оксидов одинаковых по составу, полученных разными авторами различными методами, часто трудно сопоставимы, что затрудняет их оценку. Поэтому целью настоящей главы являлось получение тремя разными методами (ЗГ, ТМСС и ТФ) сложных оксидов состава $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$ (далее NMC111) «в одних руках» и сравнить их спектром современных физико-химических методов.

Как указывалось ранее, каждый метод состоял из двух стадий: получение прекурсора - композиционного материала; высокотемпературная обработка. Исследуя мольное соотношение металлов, только образец, синтезированный методом ТМСС, сохранил исходный элементный состав. Прекурсор ТФ обладал неоднородностью и несоответствием элементного состава, что являлось характерным недостатком данного метода (табл.1).

Таблица 1.

Результаты мольного соотношения металлов в составе $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$, полученного различными методами: а) ЗГ; б) ТМСС; в) ТФ

Метод	Li	Ni	Mn	Co
ЗГ	0,98(7)	0,33(1)	0,32(7)	0,33(6)
ТМСС	0,99(6)	0,33(5)	0,33(4)	0,33(8)
ТФ	1,03(4)	0,32(7)	0,33(8)	0,32(4)

Для подбора оптимальных режимов термической обработки для прекурсоров ЗГ, ТМСС и ТФ методов были проведены ТГА/ДСК исследования в интервале температур 25 - 500°C.

После постадийной высокотемпературной обработки прекурсоров, все рефлексы на дифрактограмме (рис.9) соответствовали кристаллической структуре $\alpha\text{-NaFeO}_2$ типа с пр. гр. R-3m, что говорило об однофазности образцов. Высокой степенью катионного упорядочения обладали все образцы, о чем

свидетельствовали высокие значения отношения интегральных интенсивностей пиков (003) / (104), которые составляли 1,81; 1,85; 1,83, а также (101) / ((006)+(012)) - 1,46; 1,33 и 1,53 для $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$ полученного ЗГ, ТМСС и ТФ методами соответственно. Лучшее разделение пар рефлексов (006)/(102) и (108)/(110) наблюдалось у образца, полученного ТФ методом, вероятно, за счет более крупных кристаллитов (средний размер - 160 нм), однако, большим разбросом частиц по размерам. Кристаллиты, полученные методом ЗГ, также обладали широким распределением частиц со средним размером 120 нм.

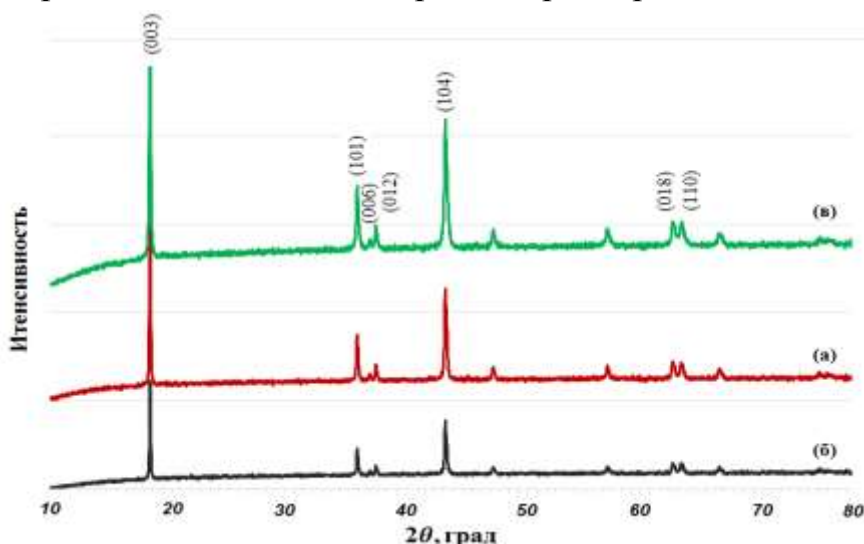


Рис. 9. Дифрактограммы образцов $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$, синтезированных методами: а) ЗГ; б) ТМСС; в) ТФ.

Благодаря просвечивающей электронной микроскопии, на поверхности кристаллитов NMC111, полученных ЗГ и ТМСС методами, установлен тонкий слой с толщиной от 0,7 до 4,8 нм. При этом из результатов СНН-анализа, было получено, что в составе NMC111 содержался углерод в количестве 3,2 и 0,6 мас.% для ТМСС и ЗГ соответственно.

На сегодняшний день обогащённые никелем сложные оксиды состава $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_{2-\delta}$ ($0,3 \leq x \leq 0,6$; $0,2 \leq y \leq 0,4$) вызывают особое внимание как наиболее перспективные катодные материалы в литий-ионных аккумуляторах. Однако основной проблемой при получении данных материалов является резкое увеличение степени катионного разупорядочения с повышением содержания никеля в составе NMC. Опираясь на вышеуказанные исследования, в данной работе было предложено получить и провести сравнительный анализ основных свойств сложных оксидов, покрытых углеродной оболочкой и без нее: $\text{LiNi}_{0,4}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ (NMC442), $\text{LiNi}_{0,4}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,4}\text{O}_2$ (NMC424), $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ (NMC532), $\text{LiNi}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ (NMC622), полученных ТМСС и ТФ.

Образцы, обогащённые никелем, полученные методом ТМСС, обладали более высокой степенью катионного упорядочения, чем ТФ, при этом значения отношения интенсивностей пиков (003)/(104) и (101)/(006)+(012) находились в

допустимом диапазоне, а более отчетливое расщепление дифракционных пар (006)/(012) и (018)/(110) также наблюдалось у NMC ТФ. Однако степень катионного смещения NMC ТФ сохранялось относительно неизменной при различных стехиометрических составах, кроме NMC 424. С увеличением содержания никеля в составах NMC ТМСС наблюдалось увеличение катионного разупорядочения, отношение интенсивностей пиков (101) к (006) и (012) повышалось в пределах от 1,36 до 1,51. Также данные ясно показывали, что параметры решетки и объем элементарной ячейки увеличивались с увеличением содержания никеля в составе (табл. 2).

Таблица 2.

Параметры элементарной ячейки и отношения интегральных интенсивностей пиков NMC различных стехиометрических составов, синтезированных методами ТМСС и ТФ

Состав	NMC 424	NMC 442	NMC 532	NMC 622	NMC 424	NMC 442	NMC 532	NMC 622
Метод	ТМСС				ТФ			
a (Å)	2,852	2,857	2,856	2,852	2,858	2,863	2,858	2,857
c (Å)	14,252	14,254	14,261	14,257	14,241	14,242	14,251	14,249
c / a	4,997	4,989	4,993	4,998	4,983	4,975	4,986	4,987
I(101) / I[(006)+(012)]	1,41	1,36	1,37	1,51	1,58	1,52	1,54	1,52
I(003) / I(104)	1,82	1,84	1,96	1,87	1,78	1,87	1,81	1,89

Часть 2.

В первой главе проводился анализ литературы по применению сложных оксидов в качестве катодных материалов ЛИА. Основными направлениями исследований в этой области являются увеличение разрядной емкости катодного материала, повышение обратимости заряд-разрядного процесса и уменьшение стоимости и токсичности используемых материалов. Первый раздел этой главы посвящен вопросам, химических источников тока и их основных компонентов. Далее на основании литературных данных, были подробно проанализированы основные электрохимические свойства известных как однофазных многокомпонентных оксидов, так и допированных дополнительными фазами. Рассмотрены методы модифицирования поверхности известных катодных материалов и ее влияние на их основные свойства.

Во второй главе описаны методы исследования основных электрохимических свойств катодных материалов. Электрохимические испытания образцов были проведены в модельных ячейках по двух- и трехэлектродным схемам с металлическим литием в качестве анода и/или электрода сравнения. Катодная паста для рабочих электродов готовилась смешением активного материала, поливинилидендифторида в качестве связующего и ацетиленовой сажи в качестве электропроводящей добавки в N - метилпирролидоне. Заряд-разрядные характеристики снимались в гальваностатическом и/или потенциостатическом режимах при различной плотности тока ($C/20 - 3C$) в интервале потенциалов 3,0–4,8 В относительно $E(Li / Li^+)$.

Третья глава посвящена обсуждению полученных результатов. Она включает четыре раздела.

3.1. Композиционный состав положительного электрода (катада)

Как известно, при изготовлении положительного электрода используют катодную пасту (высокопроводящая сажа, связующее и катодный материал), нанесенную на алюминиевую фольгу (токоотвод). Соотношение этих компонентов и давление, приложенное при формировании электродов, влияет на их сопротивление, что является важным фактором при сборке ЛИА.

В данном разделе представлены результаты исследования электрических свойств различных композиционных составов катодов. Состав катодной пасты: катодный материал, высокопроводящая сажа и связующее в соотношении 85, 5, 10 мас. % соответственно, являлся наиболее предпочтительным, так как электрод на их основе обладал наименьшим сопротивлением ($0,16 \text{ Ом/см}^2$).

3.2. Исследование электрохимических свойств core/shell наночастиц сложных оксидов состава ($LiMn_{1,5}Ni_{0,5}O_4$, $Li_{1,2}Ni_{0,2}Mn_{0,4}Co_{0,2}O_2$), покрытых углеродной оболочкой

Учитывая особенности материалов, для каждого из них были подобраны индивидуальные режимы заряда / разряда. Образцы MN600 и LNMC600 были протестированы в модельных литий-ионных ячейках в диапазоне потенциалов 3,0 – 4,8 В относительно $E(Li/Li^+)$ при плотностях тока $C/20$ – заряд, $C/10$ – разряд. В ходе испытаний было установлено, что LNMC600 обладал наибольшей разрядной емкостью – $161,2 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$, при этом потеря емкости после 30 циклов составила 8,6%, а MN600 - $136,4 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$, потеря емкости после 30 циклов - 11,8% (рис.10).

Относительно невысокое значение разрядной емкости, объяснялось особенностью материала $LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O_4$, в составе которого ионы Ni^{+2} являлись электрохимически активными (переход $Ni^{2+} \leftrightarrow Ni^{4+}$), в то время как марганец сохранял степень окисления +4 и обеспечивал стабильность структуры в широком

интервале содержания лития. А более низкое падение емкости сложного оксида LNMC600 в течение циклирования происходило за счет избыточного содержания лития в своем составе, образывавшего дополнительную фазу Li_2MnO_3 , в которой содержался электрохимически неактивный марганец со степенью окисления +4.

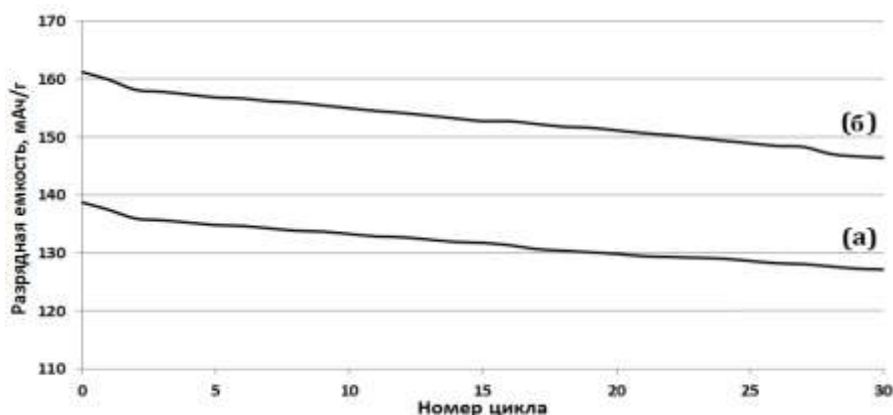


Рис. 10. Результаты электрохимического исследования а) MN600, б) LNMC600

Однако потеря емкости при циклировании (более 8 % за 30 циклов) связана не только с низкой степенью кристалличности и деградацией катодных материалов, но и с частичным разложением электролита, так как увеличение рабочего напряжения выше 4,4 В для него становились критическими, что приводило к деструктуризации апротонных дипольных растворителей и увеличению количества лимитирующих стадий, следовательно, к ухудшению основных электрохимических параметров всей ячейки.

3.3. Исследование влияния условий синтеза и дополнительного поверхностного слоя на основные электрохимические свойства сложного оксида $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$

Практически полученная разрядная емкость LNMC600 недостаточно высокая (< 165 мАч/г), относительно теоретической (> 200 мАч/г), и, опираясь на литературные данные, было предложено изменить ряд параметров синтеза на примере NMC, как менее изученного и более перспективного материала.

В части I было установлено, что наноструктурированные сложные оксиды состава LNMC800, покрытые сплошной углеродной оболочкой, обладали наилучшими физико-химическими свойствами. Однако при использовании данных материалов в качестве катодных, одним из важнейших показателей успешной работы является высокая циклируемость устройств на его основе, то есть встраиваемость ионов лития в слоистую кристаллическую структуру типа $\alpha\text{-NaFeO}_2$ и последующий выход этих ионов в объем электролита должен быть достаточно легким и обратимым. Известно, что наночастицы состоят из кристаллического ядра и оболочки из разупорядоченных атомов с большим числом вакансий. Мы допустили предположение, что именно эта часть наноматериала

могла бы быть основным местом локализации ионов Li^+ при работе электрода. При этом тонкий углеродный слой на поверхности кристаллитов мог бы демпфировать неизбежное разбухание материала.

В окислительно-восстановительном процессе при циклировании $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{Co}_{1-y-z}\text{O}_{2-\delta}$ ($0,2 \leq y \leq 0,6$; $0,2 \leq z \leq 0,4$) в области $0 < x < 1/3$, согласно квантовохимическим расчетам, принимала участие пара $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$, в области $1/3 < x < 2/3$ - пара $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$, а в области $2/3 < x < 1$ ($> 4,3 \text{ В}$) - пара $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$. Ионы Mn^{4+} оставались электрохимически нейтральными.

После электрохимического тестирования полученных материалов в модельных ячейках (в диапазоне потенциалов 3,0 – 4,8 В относительно $\text{E}(\text{Li}/\text{Li}^+)$ при плотностях тока $C/10$ – заряд, $C/5$ – разряд) разрядная емкость составила 190 и 175 $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$, а потеря емкости после тридцати циклов 3,8 и 5,3 % для LNMC800 и LNMC800-B соответственно.

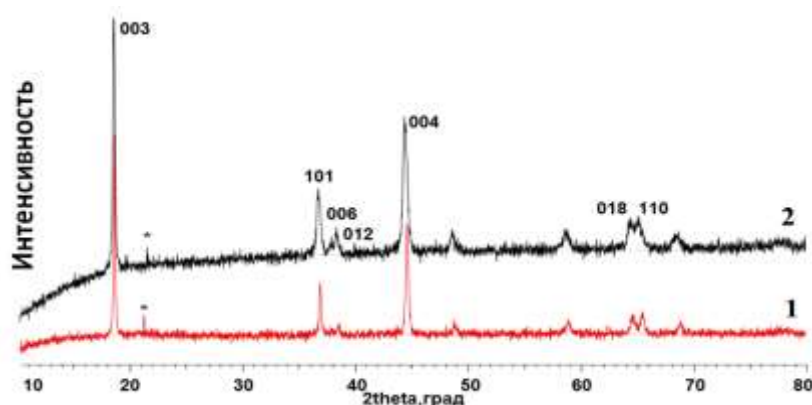


Рис. 11. Дифрактограммы
1) LNMC800/ОГ и
2) LNMC800/Г,
полученных методом
ТМСС (* - Li_2MnO_3)

Для создания дополнительных контактов между первичными кристаллитами сложных оксидов с целью увеличения электропроводности электрода использовали графен и его производные. На дифрактограммах образцов (рис. 11), полученных путём добавления дисперсий оксида графена (LNMC800/ОГ) и графена (LNMC800/Г) в процессе синтеза (метод ТМСС) с последующей термической обработкой при 800°C в течение 15 ч при стандартных условиях, характерные пики углерода в sp^2 -гибридизации отсутствовали, что связано с погрешностью прибора из-за малого исходного содержания графена и его производных ($< 2 \text{ мас. } \%$). Причем LNMC800/ОГ и LNMC800/Г обладали более низкой степенью катионного разупорядочения, чем LNMC800, о чем свидетельствовала степень расщепления пар рефлексов (012)/(006) и (018)/(110), а также соотношение интегральных интенсивностей пиков (003)/(104), которое составило 1,52 и 1,47 соответственно.

Установлено, что процесс заряда электрода на основе LNMC, покрытого углеродной оболочкой и дополнительными межповерхностными контактами между первичными кристаллитами, в гальваностатическом режиме происходил

более чем в 1,8 раз быстрее относительно LNMC800-B (рис.12). При этом данный графеновый слой предотвращал процесс деградации кристаллической структуры и ухудшение основных электрохимических характеристик при циклировании.

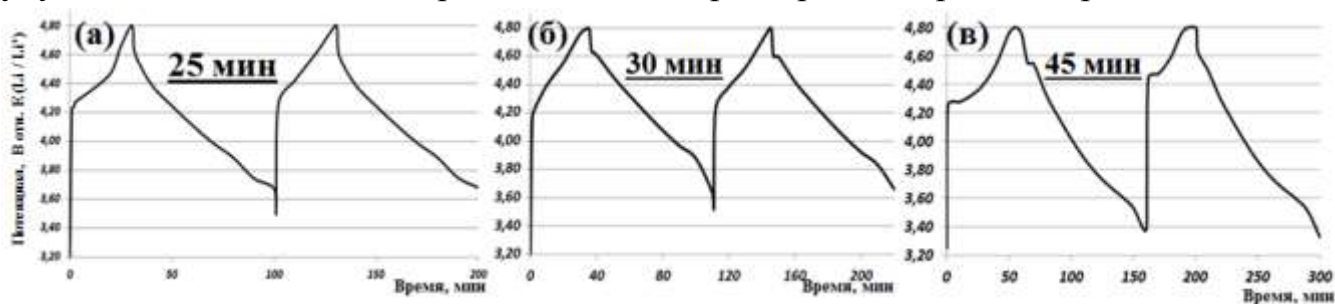


Рис. 12. Заряд/разрядные кривые а) LNMC800/ОГ, б) LNMC800, в) LNMC800-B при плотности тока 1С – заряд, С/2 – разряд в диапазоне потенциалов 3,4 – 4,8 В относительно E (Li/Li⁺)

В случаях LNMC800/ОГ и LNMC800/Г, впервые была предложена и осуществлена на практике технология создания катода, состоящего только из core/shell наночастиц сложных оксидов с графеном, без использования дополнительной высокопроводящей сажи, нанесенных со связующим на металлический токоотвод. Полученный таким способом катод показал конкурентоспособные результаты, разрядная емкость составила 210 мА·ч/г при плотности тока С/5 в диапазоне потенциалов 3,0 – 4,8 В относительно E (Li/Li⁺) при работе в модельной сборке ЛИА (рис. 13).

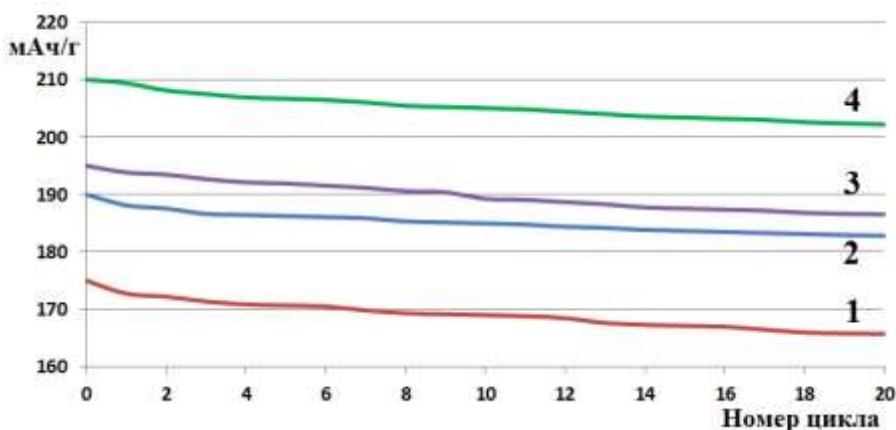


Рис.13. Разрядные кривые 1) LNMC800-B, 2) LNMC800, 3) LNMC800/Г, 4) LNMC800/ОГ в диапазоне потенциалов 3,0 – 4,8 В относительно E (Li/Li⁺) при разрядном токе С/5

3.4. Исследование влияния методов получения сложных оксидов состава $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_{2-\delta}$ ($0,3 \leq x \leq 0,6$; $0,2 \leq y \leq 0,4$) на их основные электрохимические свойства

Обогащённые никелем сложные оксиды состава $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_{2-\delta}$ ($0,3 \leq x \leq 0,6$; $0,2 \leq y \leq 0,4$) являются наиболее предпочтительными катодными материалами для высокоемкостных литий-ионных аккумуляторов, так как они обладают высокой удельной разрядной емкостью (более 160 мА·ч/г при нагрузке

C/20), высокой безопасности и более низкой стоимости. Однако для данных материалов существует проблема катионного разупорядочения, приводящая к резкому ухудшению электрохимических параметров катодного материала от цикла к циклу, а также к снижению емкости всего ЛИА. При $x > 0,5$ уменьшается термическая стабильность электрода на его основе и увеличивается необратимость емкости первых циклов.

После электрохимического тестирования полученных материалов в модельных ячейках (в диапазоне потенциалов 3,0 – 4,6 В относительно E (Li/Li⁺) при плотностях тока 1C – заряд, C/2 – разряд) разрядная емкость составила 157, 173 и 174 мА·ч/г для NMC 111, полученных ЗГ, ТМСС и ТФ методами соответственно. Падение разрядной емкости после 50-го цикла составило в случае ЗГ метода 6,5 % от первичного значения, в случае ТФ – 5,7 % и ТМСС – 5,2 %. Более низкие электрохимические характеристики образцов, синтезированных методом ЗГ, могут быть связаны с деградацией за счет более «активных» наноразмерных кристаллитов, из-за которой значительно увеличивалось количество лимитирующих стадий и ускорялась деградация структуры при циклировании. Однако было зафиксировано, что заряд катодных материалов до целевого напряжения в гальваностатическом режиме, полученных методами ТМСС и ЗГ, происходил за более короткий промежуток времени (до 1,6 раз быстрее). Данный эффект объясняли наличием нанометровой углеродной оболочки, то есть увеличением количества контактов между первичными кристаллитами, и их наноразмерностью, то есть благодаря большей площади контакта электрод/электролит и малым диффузионным расстояниям для переноса ионов и электронов.

Основные электрохимические свойства NMC, обогащённые никелем, полученные методом ТМСС и ТФ, были исследованы, используя модельные ячейки с металлическим литием в качестве анода, при постоянной плотности тока заряда – 150 - 200 мА/г (1C) / разряда – 75 - 100 мА/г (0,5C) в диапазоне потенциалов 3,0 – 4,6 В относительно E (Li/Li⁺). Увеличение содержания никеля в составе NMC повлекло за собой увеличение необратимой потери емкости первого цикла, которая повышалась от 9% для NMC111 до 20 % для NMC622 и от 12 % для NMC111 до 22 % для NMC622, полученных ТМСС и ТФ методами соответственно (рис.14). NMC622, синтезированные методами ТМСС и ТФ, обладали наибольшими разрядными емкостями 201 и 192 мА·ч/г, падение емкости после 50-ти циклов составило 11 и 13 % соответственно.

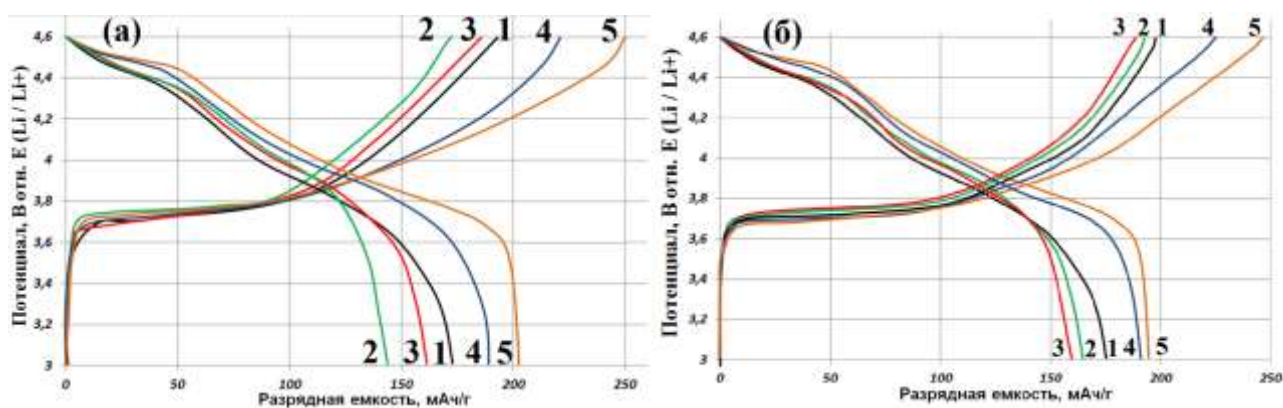


Рис.14. Зарядные/разрядные кривые первого цикла для 1) NMC111, 2) NMC442, 3) NMC424, 4) NMC532, 5) NMC622, полученных методами а) ТМСС, б) ТФ, в диапазоне потенциалов 3,0 – 4,6 В относительно $E(\text{Li}/\text{Li}^+)$ при плотности тока заряда – 1С, разряда – С/2

4. Выводы

1. Разработаны двустадийные методы получения однофазных оксидов сложного состава с низкой степенью катионного разупорядочения и проведено сравнительное изучение их основных физико-химических, а также электрохимических, используя их в качестве катодных материалов в модельный литий-ионных ячейках.

2. Впервые методом термодеструкции смеси металлсодержащих соединений в раствор – расплаве полиэтилена в масле получены core/shell (ядро/оболочка) наночастицы сложных оксидов состава $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{Co}_d\text{O}_{2-\delta}$ ($0 \leq a \leq 0,2$, $0 \leq b \leq 0,6$, $0 \leq c \leq 1,5$, $0 \leq d \leq 0,9$), покрытые тонкой (до 5 нм) углеродной оболочкой и проведено физико-химическое исследование их структур. Установлено, что после высокотемпературной обработки (600°C) прекурсоров в углеводородной матрице средний размер первичных кристаллитов составил 100 ± 10 нм, причем углеродная оболочка сдерживала их значительный рост, при увеличении температуры до 800°C их размер достигал 230 ± 10 нм. Более того, образцы сохраняли исходное мольное соотношение металлов, а также обладали низкой степенью катионной разупорядочения в кристаллической структуре и узким распределением частиц по размерам.

3. Проведены сравнительные исследования основных физико-химических свойств наноматериалов на основе сложных оксидов состава $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_{2-\delta}$ ($0,3 \leq x \leq 0,6$; $0,2 \leq y \leq 0,4$), полученных методами ЗГ, ТМСС и ТФ. Показано, что для сложных оксидов, полученных методом ТМСС, характерно сохранение исходного мольного соотношения металлов и более узкое распределение частиц по размерам, при этом при увеличении содержания никеля в составе степень катионного разупорядочения также увеличивалась, но оставалась в допустимом

диапазоне $I(101) / I[(006)+(012)] < 1,6$; $I(003) / I(104) > 1,2$). А для СОМ тех же составов, полученных методом ТФ, образовывались более крупные первичные кристаллиты со степенью катионного смешения выше, чем у ТМСС, однако, находившаяся в допустимом интервале.

4. Проведены исследования влияния толщины и природы углеродной оболочки на поверхности сложных оксидов на основные физико-химические и электрохимические свойства электрода на его основе. Установлено, что углеродная оболочка ускоряла процесс заряда электрода до верхнего порога рабочего потенциала, более чем в 1,6 раз, а также препятствовала процессу деградации структуры сложного оксида и ухудшению основных электрохимических характеристик при циклировании.

5. Методами ТМСС и ТФ с последующей термической обработкой синтезирован ряд сложных оксидов состава $Li_{1+a}Ni_bMn_cCo_dO_{2-\delta}$ ($0 \leq a \leq 0,2$, $0 \leq b \leq 0,6$, $0 \leq c \leq 1,5$, $0 \leq d \leq 0,9$). Установлено, что в зависимости от выбора метода и его условий сложные оксиды одного состава обладали различными электрохимическими свойствами. Наибольшая разрядная емкость наблюдалась у сложных оксидов состава $LiNi_{0,6}Mn_{0,2}Co_{0,2}O_2$, синтезированных методами ТМСС и ТФ, при плотностях тока (заряд – 1С, разряд – С/2) и составила 201 и 192 мА·ч/г соответственно, при этом падение емкости после 50-ти циклов составило 11 и 13 % соответственно.

6. Впервые разработана методика введения оксида графена и графена в процессе синтеза сложных оксидов методом ТМСС. При этом полученные в данной работе наночастицы НМС, покрытые тонким углеродным слоем, позволили изменить стандартную технологию изготовления катодов для ЛИА. Впервые предложена и осуществлена на практике технология создания катода, состоявшего только из core/shell наночастиц сложных оксидов с графеном, без использования дополнительной высокопроводящей сажи, нанесенных с помощью связующего на металлический токоотвод. Полученный таким путём катод показал конкурентоспособные результаты (210 мА·ч/г при разрядной плотности тока С/5) при работе в модельной сборке ЛИА.

5. Основное содержание диссертации изложено в публикациях

Статьи в изданиях рекомендованных ВАК РФ:

1. Воронов В.А., Губин С.П. Покрытые углеродом наночастицы $Li_{1,2}Ni_{0,2}Mn_{0,4}Co_{0,2}O_2/C$: получение, строение, свойства. Журнал Неорганические материалы. Том 50(№4). с. 442-447. 2014г.

2. С.П. Губин, А.Ю. Рычагов, П.Н. Чупров, В.А. Воронов, С.В. Ткачев, Д.Ю. Корнилов, А.С. Алмазова, Е.С. Краснова. Суперконденсатор на основе

электрохимически восстановленного оксида графена. Журнал Электрохимическая энергетика. Т. 15 (№ 2). с. 57–63. 2015г.

3. Воронов В.А., Губин С.П. Наночастицы сложных оксидов в полиэтиленовой матрице. Журнал Неорганические материалы. Том 51(№11). с. 272-278. 2015г.

4. Воронов В.А., Швецов А.О., Губин С.П., Чеглаков А.В., Корнилов Д.Ю., Карасёва А.С., Краснова Е.С., Ткачев С.В. Сравнение основных физико-химических свойств сложных оксидов состава $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ ($0,3 \leq x \leq 0,6$; $0,2 \leq y \leq 0,4$), полученных различными методами. Журнал Перспективные материалы. №8. с. 5-15. 2016г.

5. Воронов В.А., Швецов А.О., Губин С.П., Чеглаков А.В., Корнилов Д.Ю., Карасёва А.С., Краснова Е.С., Ткачев С.В. Влияние метода получения катодного материала состава $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$ на электрохимические характеристики литий-ионного аккумулятора. Журнал Неорганической химии. Том 61 (№9). с. 1211-1217. 2016г.

Патенты:

1. Патент РФ на изобретение № 2536649 «Композиционный катодный наноматериал для химических источников тока». Дата приоритета изобретения: 28.10.2013г. Россия, РСТ.

Кроме того, содержание работы изложено в 16 тезисах Российских и Международных научных конференциях, которые перечислены в разделе «Апробация работы» на странице 6.

Благодарности

Автор работы выражает глубокую признательность своему научному руководителю д.х.н., проф. С.П. Губину за многочисленные полезные советы и помощь при обсуждении результатов. Особая благодарность выражается ООО «АкКо Лаб» за полное финансирование данной научной работы, предоставление обширной приборной базы для синтеза и исследования материалов, а также всему коллективу Чеглакову А.В., Геллеру М.М., Корнилову Д.Ю., Ткачеву С.В., Карасёвой А.С., Красновой Е.С., Чупрову П.Н. за мотивацию и помощь в интерпретации полученных результатов.

Отдельная благодарность ЦКП ИОНХ РАН за использование дифрактометра Bruker Advanced 8, а также к.х.н. Симоненко Н.П. за исследование образцов методом ТГА/ДСК, асп. Дагесяну С.А. за полученные высококачественные микрофотографии СЭМ и к.х.н. Абрамчуку С.С. за проведение ПЭМ, к.х.н. Наумкину А.В. за проведение РФЭС.

Воронов Всеволод Андреевич
Наночастицы сложных оксидов $\text{Li}_{1+z}(\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c)_{1-z}\text{O}_{2-\delta}$; получение,
строение и свойства

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

02.00.01 – неорганическая химия

Формат 60x90/16 Тираж 100 экз.

Подписано в печать 29.11.2016 Заказ №712302

Типография ООО «Армсинг» 8 (499) 653-63-83

129110, г.Москва, Проспект Мира, 47 стр.1