

# **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  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  и  $\text{LiCoO}_2$  [1] в структурированной форме ядро/оболочка, где ядром служит кристаллит  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , окружённый оболочкой, состоящей из  $\text{LiCoO}_2$ .

## **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.

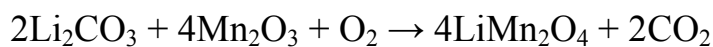
Для проведения просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) препарат в количестве 0,5 г насыпали в емкость с двумя миллилитрами 50% этилового спирта, затем емкость помещали в ультразвуковую ванну и обрабатывали ультразвуком мощностью 1 Вт в течение 15 мин. Полученную взвесь в виде капли помещали на подложку 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 Tecnaï G<sup>2</sup> 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.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ .

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  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  получали твердофазным взаимодействием карбоната лития  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  с оксидом марганца (III)  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . 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  $900^\circ\text{C}$  в течение 3 часов на воздухе.

На втором этапе для получения композитного материала  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{LiCoO}_2$  однофазный кристаллический  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  смешивался в шаровой мельнице планетарного типа Fritch со стехиометрической смесью прекурсоров  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  и  $\text{CoO}$  для получения  $\text{LiCoO}_2$  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  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  и  $\text{LiCoO}_2$  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  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  поглощается (рис.1) и не наблюдается на рентгенограммах.

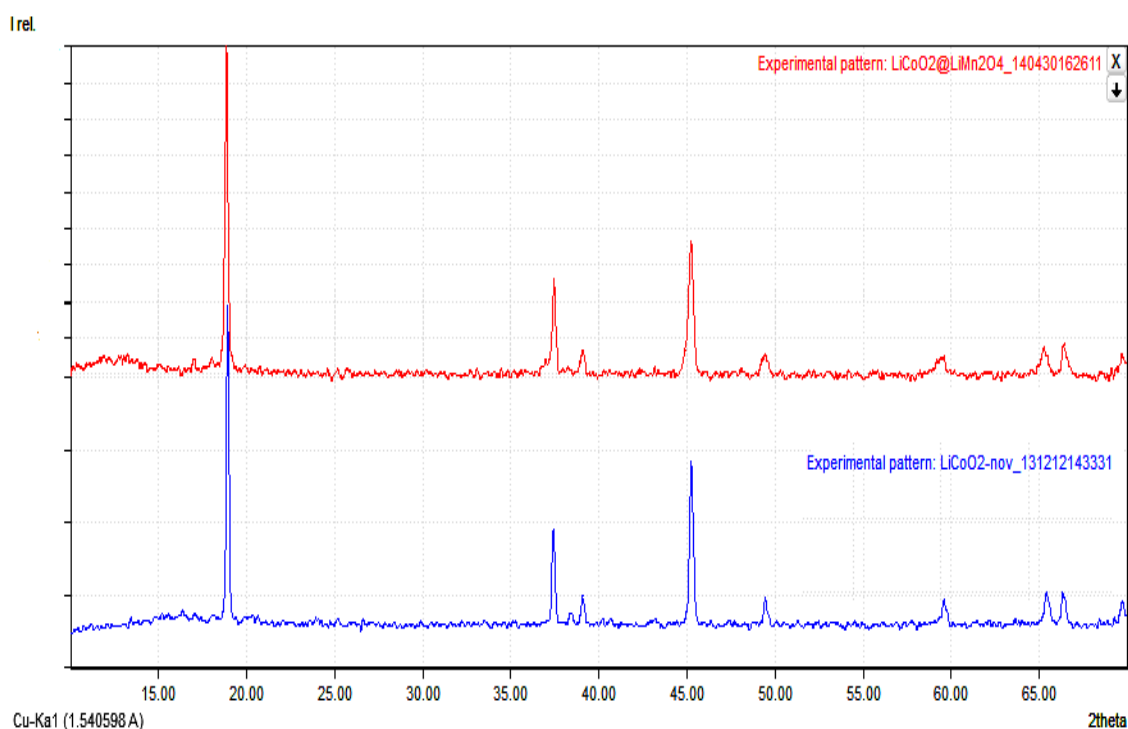


Рис.1. – Рентгенограммы  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{LiCoO}_2$  (вверху) и  $\text{LiCoO}_2$  (внизу)

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  $\text{LiCoO}_2$  и в  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{LiCoO}_2$

	$\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{LiCoO}_2$	$\text{LiCoO}_2$
Пр. группа	$R-3m$ , № 166	$R-3m$ , № 166
$a=b$ , Å	2,807	2,817
$c$ , Å	14,082	14,052
$V$ , Å <sup>3</sup>	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  $\text{LiCoO}_2$  и увеличение полуширин дифракционных отражений в композитном составе, что, вероятно, связано со взаимодействием с внутренним ядром  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  и ростом, вследствие этого, степени дефектности оболочки.

ИК-спектры композита  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{LiCoO}_2$  в сравнении с керамикой  $\text{LiCoO}_2$  приведены на рис.2. В соответствии с теоретико-групповым анализом число активных колебаний в ИК-спектрах  $\text{LiCoO}_2$  равно 4 [10, 11]. В спектре  $\text{LiCoO}_2$  полосы колебаний октаэдров  $\text{LiO}_6$  и  $\text{CoO}_6$  в соответствующих слоях проявляются отдельно: полосы колебаний  $\text{CoO}_6$  лежат в области  $400\text{--}700\text{ см}^{-1}$ , а  $\text{LiO}_6$  – в области  $200\text{--}400\text{ см}^{-1}$  [11, 12].

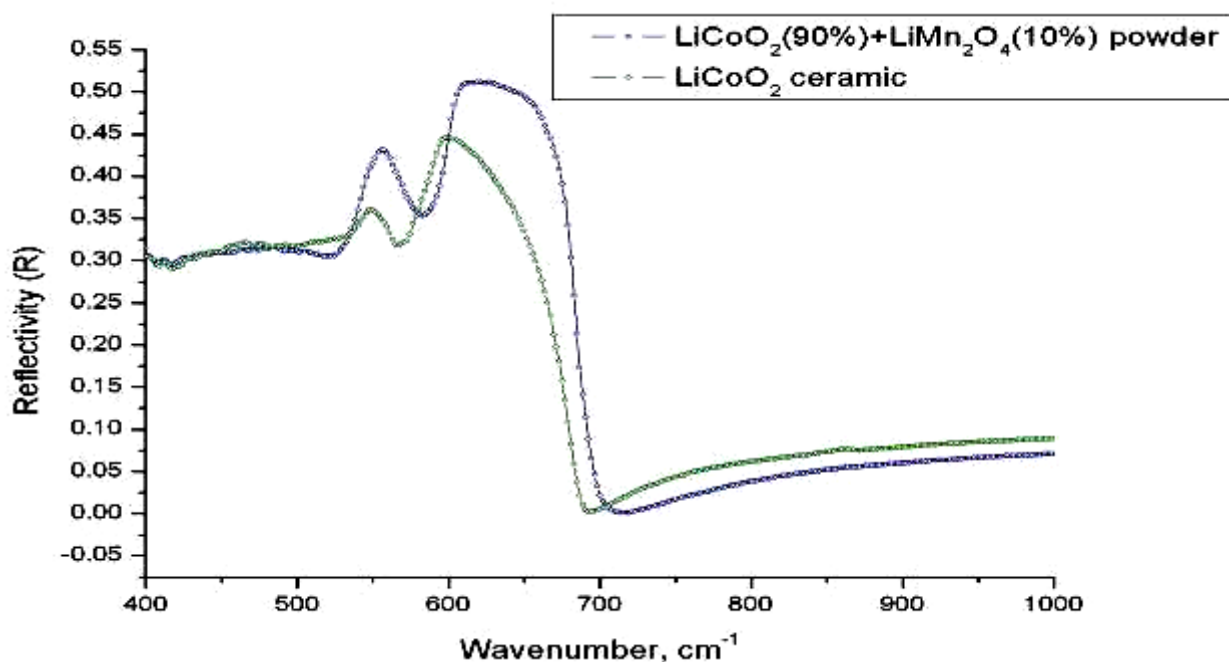


Рис.2. – ИК-спектр  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{LiCoO}_2$  и  $\text{LiCoO}_2$ .

В спектре керамики из однофазного  $\text{LiCoO}_2$  наблюдаются две интенсивные полосы при частотах приблизительно  $600$  и  $520\text{ см}^{-1}$  ( $\text{CoO}_6$ ).

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

На ИК-спектре  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{LiCoO}_2$  наблюдается увеличение интенсивности полос, соответствующих колебаниям  $\text{CoO}_6$  (рис.2). Увеличение интенсивности полос можно интерпретировать как уменьшение искажения октаэдров [10 – 12]. Следует также отметить наличие слабой полосы колебаний групп  $\text{CO}_3^{2-}$  ( $865 \text{ см}^{-1}$ ), что вызвано, вероятно, поглощением  $\text{CO}_2$  из воздуха свежей поверхностью  $\text{LiCoO}_2$ , 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.

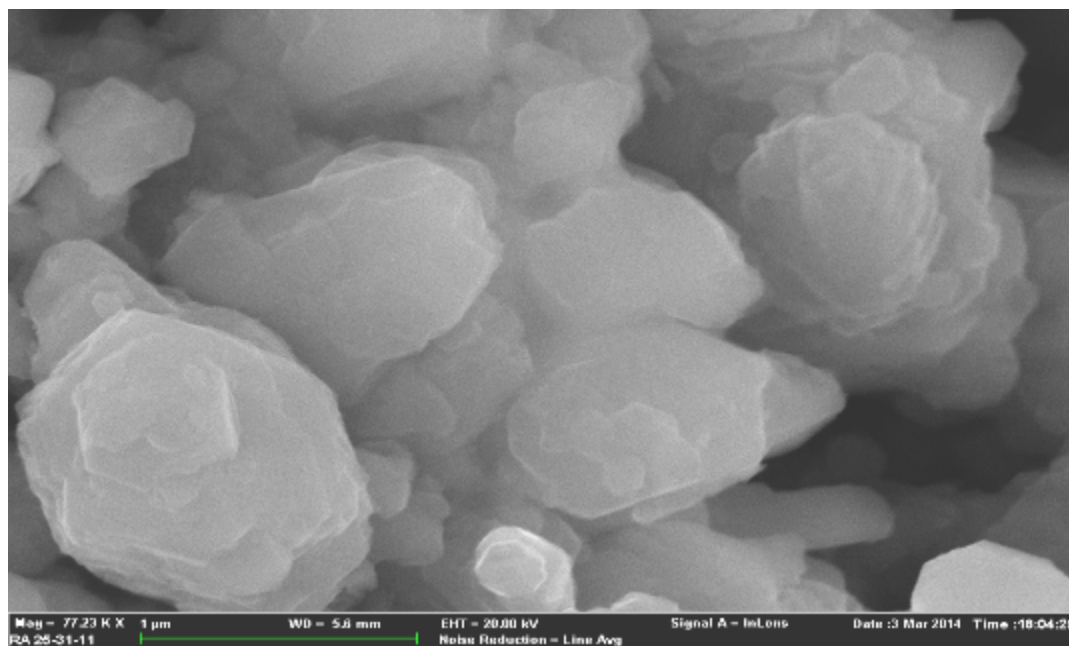
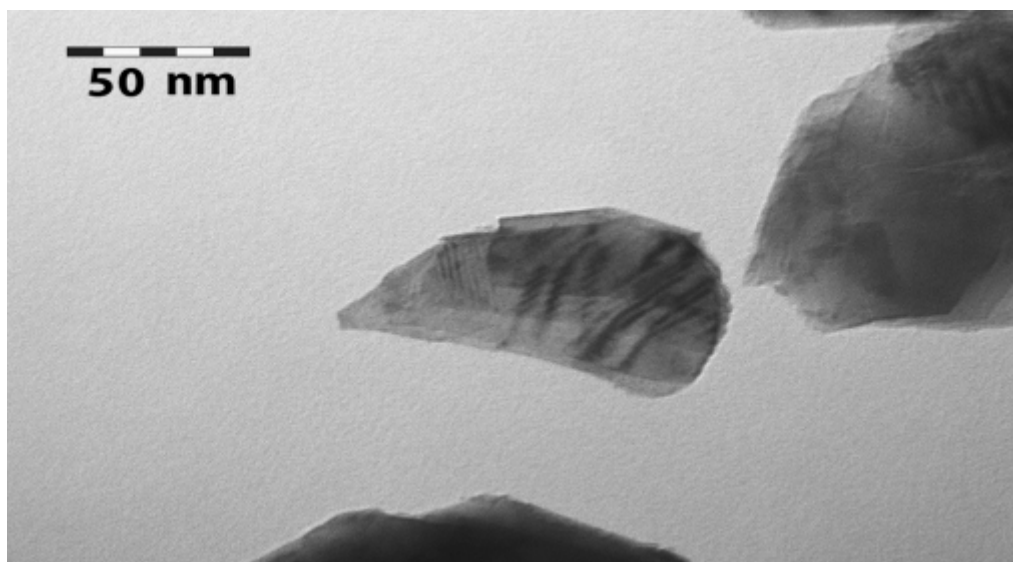


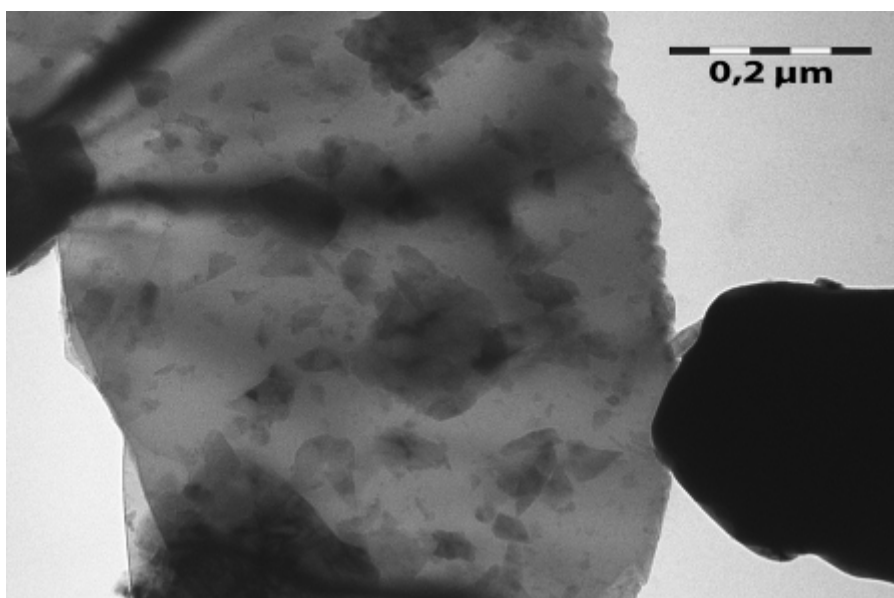
Рис.3. – Морфология поверхности композита  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{LiCoO}_2$ .

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  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  и  $\text{LiCoO}_2$ .



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  $\text{LiCoO}_2$  (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  $\text{LiCoO}_2$ ) при токах  $C/10 - C/2$ .

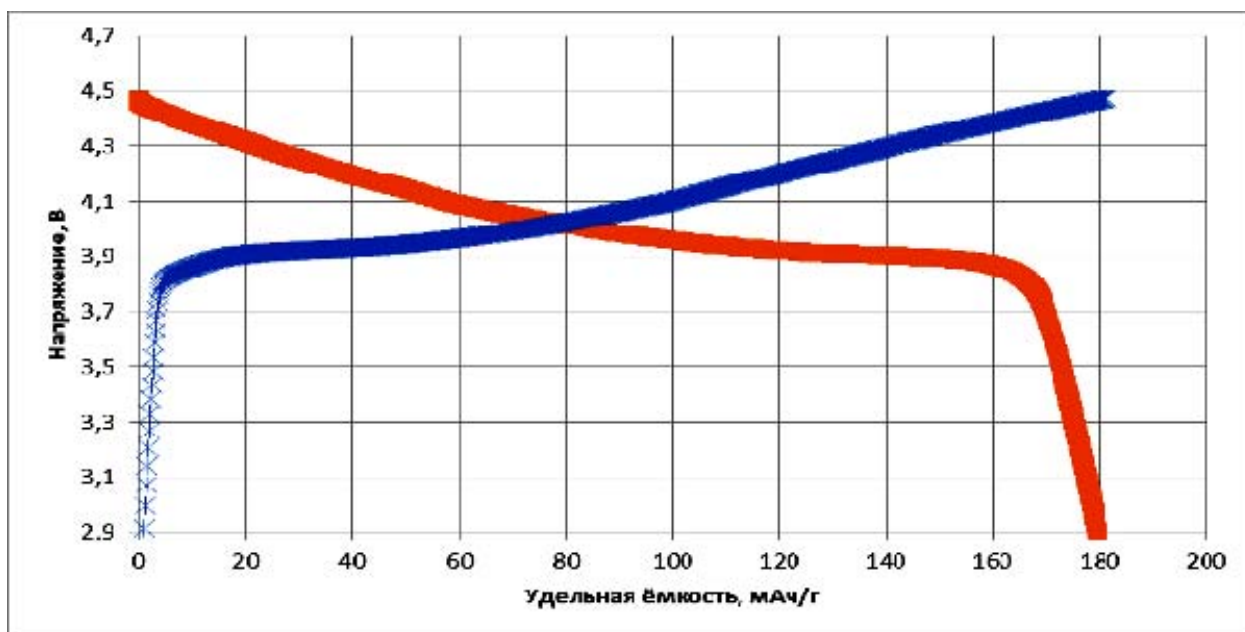


Рис.5. – Зарядно-разрядные кривые композита  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{LiCoO}_2$ .

Заряд – синяя кривая, разряд – оранжевая кривая

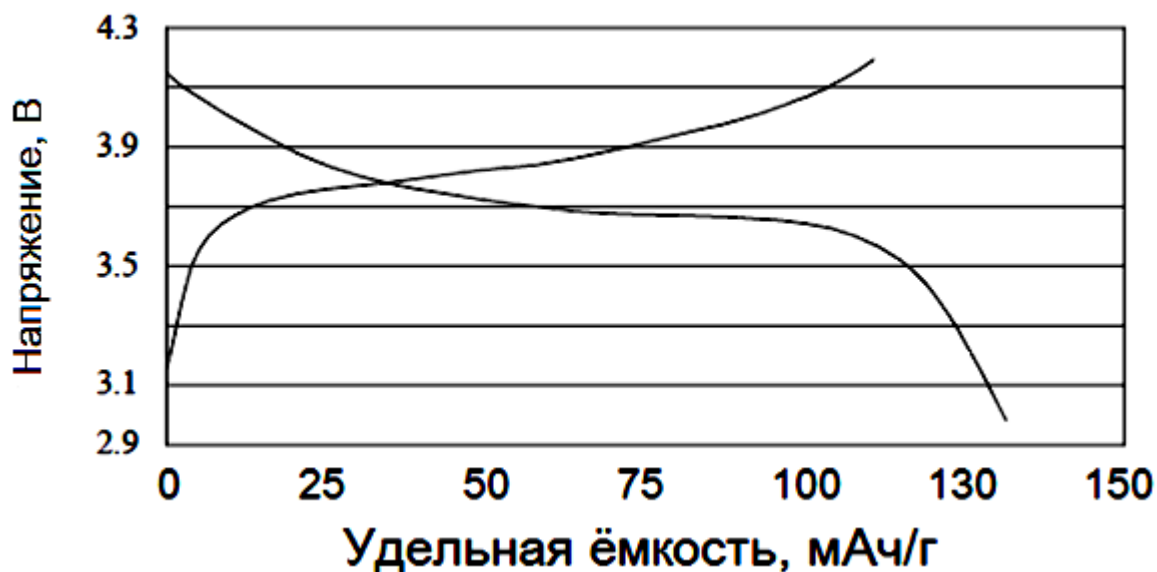


Рис. 6. – Зарядно-разрядная характеристика чистого кобальтита лития



Сравнение разрядной ёмкости при многократном циклировании  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{LiCoO}_2$  и  $\text{LiCoO}_2$  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].

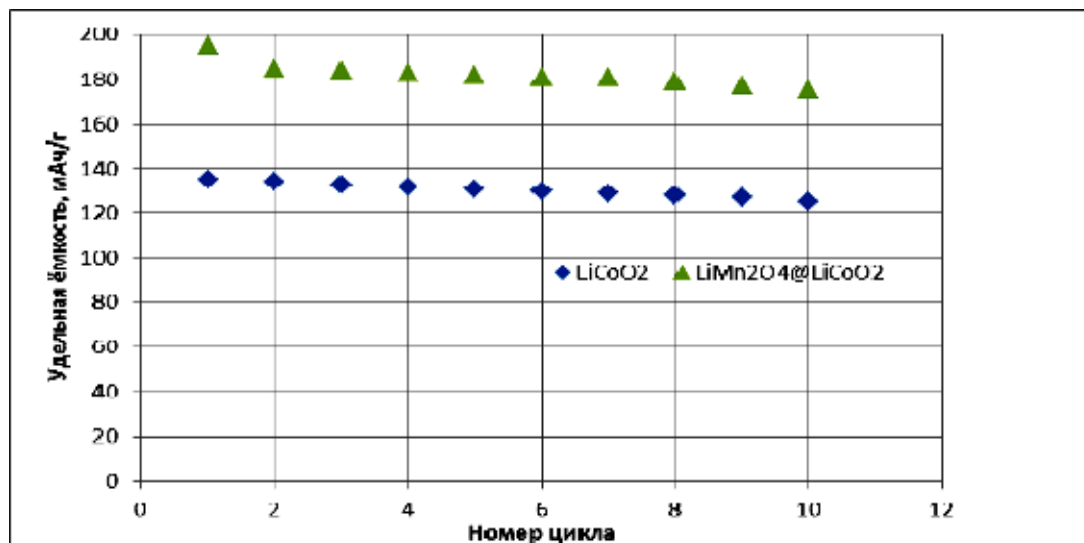


Рис. 7.– Сравнение зависимости удельной ёмкости  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{LiCoO}_2$  и  $\text{LiCoO}_2$

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
$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	110	4,10	450	до 5С
$\text{LiCoO}_2$	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  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  и  $\text{LiCoO}_2$ .

### 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. LiFeO<sub>2</sub>-Incorporated Li<sub>2</sub>MoO<sub>3</sub> 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 Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> Shell/LiMO<sub>2</sub> (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 LiCoO<sub>2</sub> 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.