

Синтез катодных материалов на основе $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{O}_{2+\delta}$ для литий-ионных аккумуляторов

Куриленко К.А.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Россия
E-mail: kostik_msu@mail.ru

Электрохимические характеристики литиевых аккумуляторов определяются, прежде всего, свойствами электродных материалов. В последнее время активно исследуются материалы на основе $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{O}_{2+\delta}$, которые обладают потенциально более высокими электрохимическими характеристиками, а также более предпочтительны с экологической и экономической точек зрения, чем традиционный LiCoO_2 .

Исследование структуры $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{O}_{2+\delta}$ показало возможность частичного обмена ионов Li^+ и Ni^{2+} между катионными подрешетками структуры типа $\alpha\text{-NaFeO}_2$ благодаря сходству их ионных радиусов (0,69 Å и 0,76 Å). Появление ионов никеля в литиевой подрешетке приводит к затрудненному транспорту ионов лития и, как следствие, к снижению удельной электрохимической емкости материала. $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{O}_{2+\delta}$ обладает также недостаточной электропроводностью, вследствие чего наблюдаемые значения электрохимической емкости часто значительно меньше ожидаемых. Для решения этой проблемы необходимо нанести электропроводящее покрытие на частицы $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{O}_{2+\delta}$ и уменьшить их размер для сокращения среднего расстояния диффузии ионов лития [1, 2].

В связи с этим целями данной работы явились изучение влияния условий фазообразования на катионное упорядочение, морфологию и электрохимические свойства материалов на основе $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{O}_{2+\delta}$, а также поиск методов получения композитов « $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{O}_{2+\delta}$ – углерод» с повышенными значениями электронной проводимости.

В результате работы с помощью криохимического метода получены катодные материалы состава $\text{Li}_{1.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ с удельной электрохимической емкостью более 160 мАч/г. По данным рентгеноструктурного анализа по методу Ритвельда, оптимизация условий синтеза позволяет уменьшить количество ионов Ni^{2+} в позициях Li^+ с 8 % до 5,5 %. При этом, однако, наблюдается увеличение размера кристаллитов с 200 до 800 нм.

Обнаружено и исследовано не описанное в литературе интенсивное взаимодействие $\text{Li}_{1.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ с углеродом и промежуточными продуктами пиролиза органических соединений. При этом первой стадией взаимодействия является катионное разупорядочение $\text{Li}_{1.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$. Установлена низкотемпературная граница восстановительной дегградации $\text{Li}_{1.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ при нанесении пироуглеродных покрытий. Показано, что интенсивность взаимодействия снижается при использовании органических прекурсоров с высокими температурами плавления ($T > 200^\circ\text{C}$). В результате проведенных исследований предложен способ получения инертных проводящих покрытий путем пиролиза поливинилового спирта в инертной атмосфере в присутствии $\text{Li}_{1.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$. При помощи спектроскопии комбинационного рассеяния показано, что содержание проводящей sp^2 -формы углерода в покрытии составляет более 70%, что благоприятствует достижению высоких электрохимических показателей.

[1] Fergus J.W. // J. Power Sources. 2010. V. 195. P. 939 – 954.

[2] Hashem A.M., Ashraf E., Ghany A., Nikolowsky K., Ehrenberg H. // Ionics. 2010. V. 16. P. 305 – 310.