

УДК 541.136

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МАТЕРИАЛОВ СОСТАВА $\text{Li}_y\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ ДЛЯ КАТОДОВ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

В.В.Сухов, В.М.Овсянников, А.О.Дмитриенко, Н.Н.Былинкина

Саратовский государственный университет, Россия

Поступила в редакцию 22.11.2000 г.

Методом твердофазного отжига получены соединения состава $\text{Li}_y\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$. Оптимизированы условия синтеза (исходные компоненты, температура и время отжига), которые позволяют синтезировать фазы с $y \geq 0.97$, что является необходимым условием использования рассматриваемых материалов в качестве положительных электродов литий-ионных аккумуляторов. Изучены зарядно-разрядные характеристики электродов, изготовленных на основе соединений $\text{Li}_y\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$. Зарядные кривые первых циклов имеют относительно пологий характер и емкости, достигающие 120-130 мА·ч/г. Дальнейшее циклирование (обратимая емкость) существенно зависит как от величины x , так и от величины y . Электроды, изготовленные на основе фаз с $x = 1$ проявляют явную тенденцию к снижению емкости с увеличением номера цикла. Кобальтсодержащие соединения обладают более стабильными электрохимическими характеристиками. Сделан вывод, что материалы на основе смешанных оксидов лития, никеля и кобальта являются перспективными для использования в качестве катодов литий-ионных аккумуляторов как с точки зрения электрохимических характеристик, так и с точки зрения экономической целесообразности.

A number of $\text{Li}_y\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ compounds were synthesised by means of solid-state annealing. The synthesis conditions (the raw components, temperature, duration) were optimized so that phases with $y \geq 0.97$ were obtained suitable for making positive electrodes for lithium-ionic batteries. The charge-discharge characteristics of such $\text{Li}_y\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ electrodes were studied. The charging curves of several first cycles are slanted, the corresponding capacity reaches 120-130 mA·h/g. The capacity corresponding to further cycles essentially depends on x and y . The electrodes with $x = 1$ showed an obvious tendency to decrease their capacity in the course of cycling while the cobalt-containing compounds have more stable electrochemical characteristics. The materials based on mixed oxides of lithium, nickel and cobalt seem promising for making lithium-ionic battery cathodes from every viewpoint.

ВВЕДЕНИЕ

Попытки создания перезаряжаемого источника тока с анодом из металлического лития столкнулись с рядом проблем, главной из которых является аморфность катодного осадка лития и, как следствие, его высокая пожароопасность. В связи с этим в последнее время ведутся интенсивные исследования в области так называемых литий-ионных аккумуляторов, где в качестве отрицательного электрода используется углерод. Теоретическая емкость подобных источников тока составляет 372 мА·ч/г, что почти на порядок ниже, чем у аккумуляторов с металлическим анодом (3586 мА·ч/г). Несмотря на это литий-ионные аккумуляторы рассматривают как достойную альтернативу последним из-за их безопасности.

Впервые литий-ионные аккумуляторы появились на рынке в 1990 году благодаря фирме Sony Energetic [1]. В качестве катодов данные элементы содержат такие соединения, как LiCoO_2 [1,2], LiNiO_2 [2,3], LiMn_2O_4 [4,5]. Каждый из этих материалов имеет свои преимущества и недостатки. Наиболее часто используется LiCoO_2 вопреки его высокой стоимости по той причине, что достаточно легко осуществляется синтез материала с практически идеальной структурой. Наоборот, идеальную слоевую структуру Li_yNiO_2 получить существенно труднее, и продукт часто содержит небольшие примеси никеля внутри литиевых слоев, что серьезно

ухудшает его электрохимические характеристики. С другой стороны, стехиометрический Li_yNiO_2 более стабилен в процессе заряда-разряда. Смешанный оксид лития и марганца LiMn_2O_4 более дешевый и менее токсичный материал. Основной недостаток марганцевой шпинели – низкие электрохимические характеристики.

Для частичного устранения этого недостатка было предложено использовать в литий-ионных аккумуляторах катоды на основе смешанных оксидов металла, и в частности $\text{Li}_y\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ [6]. Данные соединения проявляют более стабильные зарядно-разрядные характеристики и обладают лучшими экономическими показателями.

В настоящей работе осуществлен синтез ряда твердых фаз состава $\text{Li}_y\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ и изучены их циклические характеристики в неводных средах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все образцы состава $\text{Li}_y\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ синтезировались методом твердофазного отжига стехиометрических количеств гидроксида лития (LiOH), оксида никеля (NiO) и кобальтовой шпинели (Co_3O_4). Образцы с содержанием $\text{Ni} \geq 0.2$ получались при нагревании смеси компонентов в воздушной атмосфере при температуре 750-800°C в течение 12 ч и последующем медленном охлаждении. Для синтеза твердой фазы состава Li_yNiO_2 использовалась более низкая температура (650°C) и 4-кратный, в сравнении со стехиомет-

Таблица 1

Условия синтеза и параметры кристаллической решетки соединений $\text{Li}_y\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$

Образец	Способ синтеза	Параметры решетки, Å		Li/Ni(Co)
		a	c	
LiNiO ₂	LiOH+NiO 800°C, 24 ч	2.873	14.116	0.85
	LiOH (5 % изб.)+NiO 800°C, 24 ч	2.885	14.147	0.86
	LiOH (4-кр. изб.)+NiO 700°C, 10 ч	2.885	14.185	0.97
	LiOH+Ni(NO ₃) ₂ 700°C, 10 ч	2.880	14.116	0.92
LiNi _{0.5} Co _{0.5} O ₂	LiOH+NiO+Co ₃ O ₄ 700°C, 10 ч	2.859	14.120	0.98
LiCoO ₂	LiOH+Co ₃ O ₄ 700°C, 10 ч	2.816	14.047	0.99

рическим, избыток LiOH для стабилизации ионов никеля в трехвалентном состоянии. Затем полученная фаза отмывалась от избытка ионов OH⁻ дистиллированной водой и высушивалась при температуре 180-200°C до постоянного веса. Такие условия синтеза позволяют получать материал со значением $y = 0.97$, что близко к стехиометрии. Идентификация полученных соединений осуществлялась рентгенографическим методом и элементным химическим анализом. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3.0 с использованием фильтрованного FeK_α -излучения. Содержание ионов лития в образцах определялось методом пламенной фотометрии, а содержание никеля и кобальта – методом абсорбционного эмиссионного анализа. Таким образом, были синтезированы и идентифицированы соединения $\text{Li}_{0.97}\text{Ni}_{1.03}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ и LiCoO_2 .

Электрохимические свойства полученных материалов изучались в трехэлектродной ячейке с литиевыми вспомогательным электродом и электродом сравнения в 1М растворе LiClO_4 в смеси пропиленкарбоната и диметоксизтана (7:3 об.). Исследуемый электрод представлял собой прессованный порошок, состоящий из 85 % активной массы, 5 % сажи и 10 % связующего (поливинилиденфторид). Геометрическая площадь поверхности электрода составляла 0,5 см².

Электрохимические испытания проводились при температуре 25°C в гальваностатическом режиме при плотности тока 0,2 мА/см² (3-3,5 мА/г активной массы) в интервале потенциалов 3,0-4,15 В.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как указывалось выше, наибольшие трудности представляет синтез стехиометрического никелата Li_yNiO_2 (где $x = 1$). В настоящей работе для синтеза соединения с x близким к 1 использовались различные никелевые компоненты (NiO и $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$) и варьировалась температура и время отжига смесей. В табл.1 приведены условия синтеза каждого из образцов и параметры кристаллической решетки полученных соединений.

Видно, что при стехиометрическом количестве гидроксида лития (и даже при его 5%-ном избытке) ни время отжига, ни температура фактически не влияют на величину x . При 4-кратном избытке LiOH и пониженной температуре синтеза полученное соединение близко к стехиометрии ($\text{Li/Ni} = 0.97$). При этом параметры кристаллической решетки близки к теоретическим. В работе использовался материал, синтезированный по этой методике. Следует отметить, что и фаза с избыточным количеством LiOH, и фаза, полученная после отмывки от избытка ионов OH⁻ и дальнейшей сушки при 180°C, имеют практически одинаковые параметры кристаллических решеток (в последнем случае $a = 2.886 \text{ Å}$ и $c = 14.163 \text{ Å}$).

Соединения LiCoO_2 и $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ в указанных условиях синтеза воспроизводимы с приведенными в табл.1 параметрами решетки.

На рис.1 приведены дифрактограммы полученных материалов. Видно, что все соединения кристаллизуются в гексагональной структуре. При переходе от LiNiO_2 к LiCoO_2 дифрактограммы не претерпевают каких-либо существенных изменений, что говорит о гомогенности полученных твердых фаз $\text{Li}_y\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$. Параметры кристаллической решетки монотонно уменьшаются при увеличении содержания ионов кобальта, что связано с меньшим размером иона ($r_{\text{Co}^{3+}} = 0.685 \text{ Å}$ и $r_{\text{Ni}^{3+}} = 0.700 \text{ Å}$) [7].

На рис.2 и в табл.2 приведены зарядно-разрядные характеристики первых циклов для электродов на основе синтезированных соединений $\text{Li}_y\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$. Видно, что зарядная кривая для $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ имеет более пологий вид в отличие от аналогичных характеристик для LiNiO_2 и LiCoO_2 . При этом величины емкости для первого заряда существенно не отличаются, но уже на втором цикле катод из смешанных оксидов лития, кобальта и никеля показывает и большую емкость, и более высокую эффективность циклирования. Надо отметить, что как никелат лития, так и кобальтат лития проявляют явную тенденцию к снижению зарядно-разрядной емкости на последующих циклах. Емкость же $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ лишь незначительно уменьшается к 8-му циклу до 80 мА·ч/г.

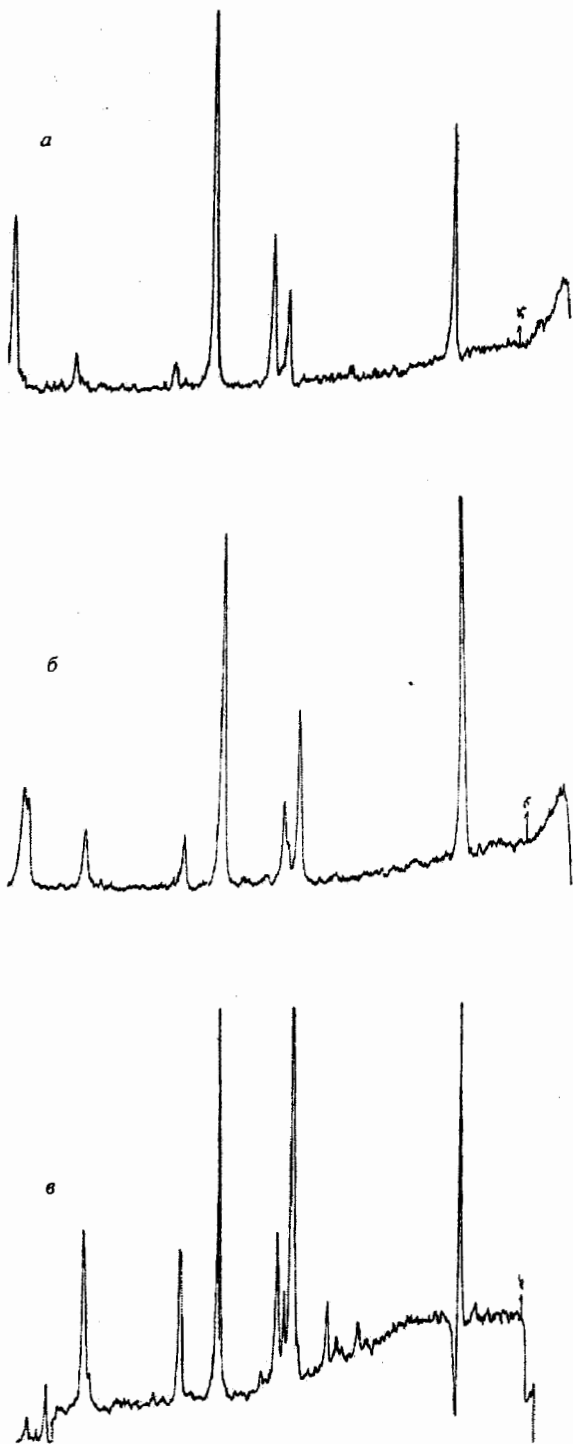


Рис.1. Дифрактограммы соединений состава $\text{Li}_y\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$:
 а – LiNiO_2 ; б – $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$; в – LiCoO_2

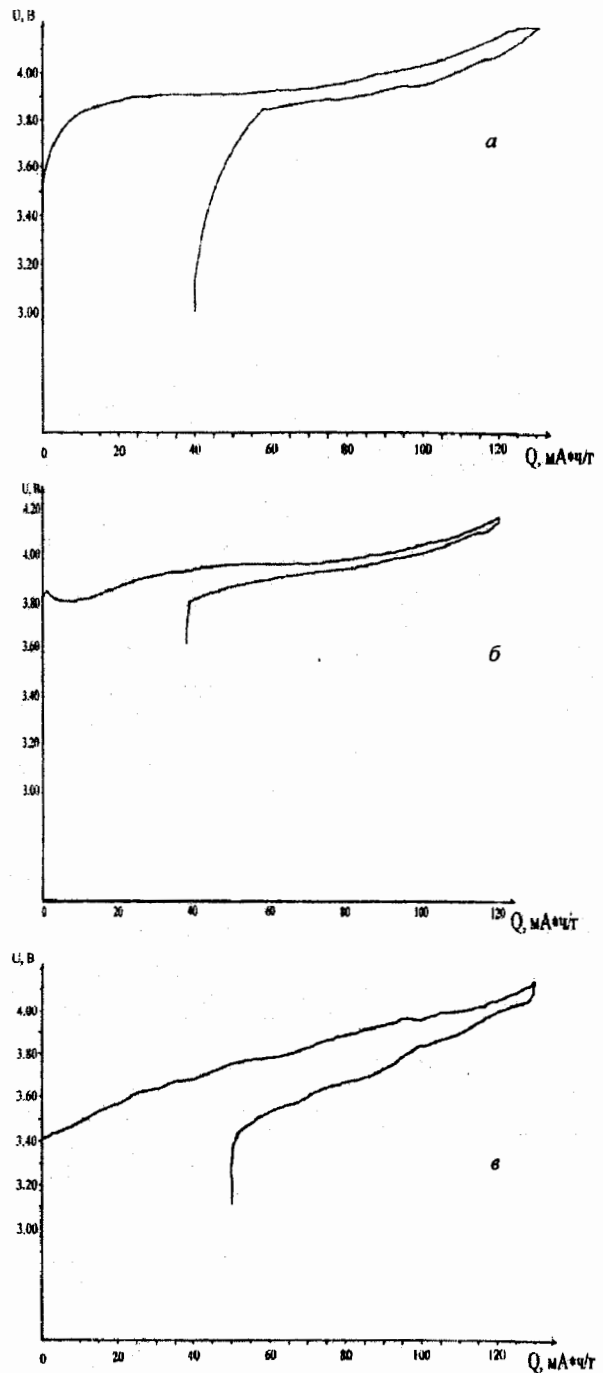


Рис.2. Зарядно-разрядные кривые первого цикла электродов на основе соединений $\text{Li}_y\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$: а – LiCoO_2 ; б – $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$; в – LiNiO_2

Т а б л и ц а 2

Зарядно-разрядные характеристики электродов на основе $\text{Li}_y\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$

Величина у в $\text{Li}_y\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$		1.0	0.5	0
Емкость первого цикла, мА · ч/г	заряд	130	120	128
	разряд	80	82	88
Емкость второго цикла, мА · ч/г	заряд	80	87	89
	разряд	72	83	77
Эффективность циклирования, %	1-й цикл	69	68	69

Таким образом, соединения на основе смешанных оксидов лития, никеля и кобальта являются перспективными материалами для катодов литий-

ионных аккумуляторов как по своим электрохимическим характеристикам, так и с точки зрения их экономической целесообразности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nagaura T., Tazawa K. // Prog. Batteries Solar Cells. 1990. V.9. P.20.
2. Dahn J.R., Von Sacken U., Jukov M.R., Al-Janaby H. // J. Electrochem. Soc. 1991. V.137. P.2207.
3. Ozawa K. // Solid State Ionics. 1994. V.69. P.212.
4. Yamada A., Miura K., Hinokuma K., Tanaka M. // J. Electrochem. Soc. 1995. V.142. P.2149.
5. Tarascon J.M., Guyomard D. // J. Electrochem. Soc. 1991. V.138. P.2864.
6. Ohzuku T. et al. // Electrochim. Acta. 1993. V.38. P.1159.
7. Arai H., Okada S., Sakurai Y., Yamaki J.-I. // J. Electrochem. Soc. 1997. V.144. P.3117.