

¹Ногай А.С.*, ²Нурахметов. Т.Н., ²Кутербеков К.А., ³Балапанов М.Х.

¹ Казахский агротехнический университет им. С. Сейфуллина, г. Астана, Республика Казахстан

² Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, г. Астана, Республика Казахстан

³ Башкирский государственный университет, г. Уфа, Российская Федерация

*E-mail: nogay06@mail.ru

Синтез нанодисперсных материалов для литий ионных аккумуляторов

В данной работе разработана методика золь-гель синтеза наночастиц кобальтита лития, которые могут служить в качестве катодов в литий-ионных аккумуляторах. Кобальтит лития синтезировали из водных нитратных растворов с использованием в качестве комплексообразователей нитратов гетероциклических аминов (пиридина, хинолина. При смешении растворов нитратов лития и кобальта (II) в мольном соотношении 1:1 и добавлении нитрата гетероциклических аминов, взятого в мольном соотношении нитрат лития: нитрат амина, равным 1:3, протекает взаимодействие исходных реагентов с образованием гетерополиядерного комплексного соединения. Далее при прокаливании полученного комплексного соединения протекает бурный окислительно-восстановительный процесс. Установлено, что есть возможность регулирования размера частиц целевого продукта путем изменения температуры прокаливания. Повышение температуры прокаливания выше 450°C приводит к относительному росту размера частиц кобальтита лития до 10-50 мкм, а также к агломерации частиц целевого продукта. Проведение процесса прокаливания при 400-450°C с образованием кобальтита лития обеспечивает получение целевого продукта с дисперсностью 40-100 нм. При этом путем изменения температуры прокаливания можно регулировать дисперсионный состав целевого продукта. При проведении прокаливания при температуре 400-450°C получается высокодисперсный кобальтит лития с размером кристаллов в пределах 40-100 нм.

Ключевые слова: синтез наноматериалов; катодные материалы; кобальтит лития; пиридин; хинолин.

¹Ногай А.С., ²Нурахметов Т.Н., ²Кутербеков К.А., ³Балапанов М.Х.

¹С. Сейфуллин атындағы Қазақ агротехникалық университеті, Астана қ., Қазақстан Республикасы

²Л.Н. Гумилев атындағы Евразиялық ұлттық университеті, Астана қ., Қазақстан Республикасы

³Башқұрт мемлекеттік университеті, Уфа қ., Ресей Федерациясы

Литий-ионды аккумуляторлар үшін нанодисперсті материалдарды синтездеу

Бұл жұмыста литий-ионды аккумуляторлардағы катодтар ретінде қызмет ете алатын литий кобальтитінің нанобөлшектерін синтездеудің золь-гель әдістемесі жасалынды. Литий кобальтиті гетероциклді аминдердің (пиридиннің, хинолиннің) нитраттардың комплекстүзілгіштері ретінде қолдануымен сулы нитратты ерітінділерден синтезделді. Литий және кобальт нитраттарының ерітінділерін 1:1 мольдік қатынаста және литий нитраты мен амин нитраттарының 1:3

катынасындағы гетероциклдік аминдердің нитратын қосқанда алғы реагенттер мен әрекеттесу гетерополиядролы комплексті қосылыс түзуімен жүреді. Одан соң алынған комплексті қосылысты қыздырғанда қарқынды тотығу-тотықсыздану процесі жүреді. Күйдіру температурасын өзгерту жолымен мақсатты өнім бөлшегінің шамасын реттеу мүмкіндігі бар екендігі айқындалды.

Күйдіру температурасы 450°C-тан жоғары көтерілгенде литий кобальтит бөлшегінің өлшемі 10-50 мкм-ға дейінгі садыстырмалы өсуіне және мақсатты өнімнің бөлшектерінің агломеризациясына алып келеді. Күйдіру процесін 400-450°C-та литий кобальтының түзілуімен жүргізу дисперстілігі 40-100 нм мақсатты өнім алуға мүмкіндік береді. Сонымен қатар, күйдіру температурасын өзгерту жолымен мақсатты өнімнің дисперсті құрамын реттеуге болады. Және 400-450 °C температура кезіндегі күйдіруді жүргізу кезінде шамамен 40-100 нм кристалл көлемімен жоғарыдисперсті литий кобальты алынады.

Түйін сөздер: наноматериалдарды синтездеу; катод материалдары; литий кобальтиті; пиридин; хинолин.

¹Nogay A.S., ²Nurahmetov. T.N., ²Kuterbekov K.A., ³Balapanov M.H.

¹ S.Seifullin Kazakh Agro Technical University, Astana, Republic of Kazakhstan

² L.N.Gumilyov Eurasian National University, Astana, Republic of Kazakhstan

³Bashkir State University, Ufa, Russian Federation

Synthesis of nanodisperse materials for lithium ion batteries

The paper represents new the technique for the sol-gel synthesis of lithium cobaltite nanoparticles, which can serve as cathodes in lithium-ion batteries. Lithium cobaltite was synthesized from aqueous nitrate solutions using heterocyclic amines (pyridine, quinolone) as complexing agents. When mixing solutions of lithium and cobalt (II) nitrates at 1:1 molar ratio and adding nitrate of heterocyclic amines taken at the 1:3 lithium nitrate : amine nitrate molar ratio, initial reagents react with formation of the heteropolynuclear complex compound. At further calcination of the formed complex, rapid redox oxidation-reduction process was observed. It has been established that it is possible to control the particle size of the desired product by adjusting the calcination temperature. Increase of calcination temperature above 450°C leads to a relative increase in the particle size of lithium cobaltite to 10-50 microns, and agglomeration of the target product particles. Conducting the calcination process at 400-450 °C with formation of lithium cobaltite provides the desired product with a dispersion of 40-100 nm. When calcination is conducted at a temperature of 400-450 °C, fine lithium cobaltite having crystal size in the range of 40-100 nm is obtained.

Keywords: synthesis of nanomaterials; cathode materials; lithium cobaltite; pyridine; quinoline.

Введение

В настоящее время разработка и производство химических источников тока (ХИТ) является наиболее динамично и быстро развивающейся отраслью техники. Это связано со все более нарастающими потребностями в обеспечении энергоснабжения автономных аппаратов и устройств, особенно для транспорта, вооружений, бытовой техники, средств коммуникации и энергетики.

Анализ современного состояния в области разработки катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов показывает, что наряду с поиском новых перспективных систем идет интенсивная модификация уже известных материалов, хорошо зарекомендовавших себя в производстве. Пути модификации являются химическое легирование, замещение другими

элементами, наноструктуризация, создание композиционных материалов с применением нанотехнологий.

В настоящее время литированный оксид кобальта является самым распространенным катодным активным материалом для коммерческих литий-ионных аккумуляторов [1-3]. Он характеризуется пологой зарядно-разрядной кривой, высокой эффективностью, циклируемостью, приемлемой емкостью, малым саморазрядом и простотой производства. Около 90 % выпускаемых литий-ионных аккумуляторов работают на этом материале [4].

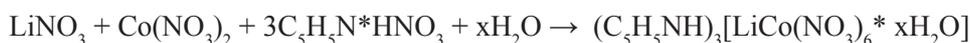
Однако для создания эффективного аккумулятора, способного работать на высоких токах, необходимо уменьшение размеров частиц активного материала, так как размеры частиц и пло-

пада поверхности катодного материала определяют сопротивление твердофазной диффузии и реакции переноса заряда положительного электрода литий-ионных батарей. Поиск адекватных методов нанотехнологий и их применение может многократно увеличивать возможности конструирования принципиально новых материалов из давно известных компонентов [5, 6].

Целью настоящей работы является поиск технологических режимов синтеза для получения эффективных катодных материалов на основе кобальтита лития для литий-ионных батарей.

Эксперимент

В данной работе разработана методика золь-гель синтеза кобальтита лития, одного из основных материалов промышленного производства



Далее при прокаливании полученного комплексного соединения протекает бурный окислительно-восстановительный процесс с



Затем кристаллогидраты обжигались для удаления оксидов NO₂, CO₂. В результате оставался кобальтит лития без примесей.

Проведение смешения растворов нитратов лития, кобальта и гетероциклического аминов при температуре выше 25°C приводит к осмолению реакционной смеси, а поддержание температуры смешения ниже 20°C требует более интенсивного охлаждения реакционной массы. Отклонение от стехиометрического соотношения исходных реагентов (мольное соотношение нитрат лития: нитрат амина, равное 1:3; а также мольное соотношение нитратов лития и кобальта (II), равное 1:1) приводит к снижению выхода целевого продукта. Дополнительно, повышение расхода нитрата гетероциклического амина, выше мольного соотношения 1:3, приводит к появлению примесных фаз, что мешает формированию однофазного целевого продукта. При снижении расхода нитрата гетероциклического амина ниже мольного соотношения, чем 1:3, количества амина недостаточно для образования гетерополиядерного комплекса.

Результаты и обсуждение

Нами установлено, что есть возможность регулирования размера частиц целевого продукта

литий-ионных аккумуляторов, позволяющая регулировать размеры частиц порошка за счет изменения температурного режима синтеза.

Кобальтит лития синтезировался нами из водных нитратных растворов с использованием в качестве комплексообразователей нитратов гетероциклических аминов (пиридина, хинолина, пиперидина).

Сущность процесса получения кобальтита лития заключается в следующем:

При смешении растворов нитратов лития и кобальта (II) в мольном соотношении 1:1 и добавлении нитрата гетероциклических аминов, взятого в мольном соотношении нитрат лития: нитрат амина, равным 1:3, протекает взаимодействие исходных реагентов с образованием гетерополиядерного комплексного соединения по уравнению:

участием кислорода воздуха, с образованием кобальтита лития и выделением углекислого газа и оксида азота:

путем изменения температуры прокаливания, т.е. дисперсность получаемого кобальтита лития определяется температурой процесса прокаливания. Повышение температуры прокаливания выше 450°C приводит к относительному росту размера частиц кобальтита лития до 10-50 мкм, а также к агломеризации частиц целевого продукта. Проведение процесса прокаливания при 400-450°C с образованием кобальтита лития обеспечивает получение целевого продукта с дисперсностью 40-100 нм. При снижении температуры прокаливания ниже 400°C не обеспечивается формирование однофазного целевого продукта.

При этом путем изменения температуры прокаливания можно регулировать дисперсионный состав целевого продукта. При проведении прокаливания при температуре 400-450 °C получается высокодисперсный кобальтит лития с размером кристаллов в пределах 40-100 нм.

В результате апробации и доводки методики синтеза нами были установлены оптимальные условия получения высокодисперсного кобальтита лития:

– поддержание температуры при смешении исходных растворов реагентов в пределах 20-25°C,

– добавление нитрата гетероциклических аминов, взятого в мольном соотношении нитрат лития: нитрат амина, равным 1:3,

– проведение процесса прокаливания при температуре 400-450°C в течение 1-2 часов.

Разработанная нами методика обеспечивает получение высокодисперсного кобальтита лития, дает возможность регулировать размеры

частиц целевого продукта путем подбора температуры прокаливания.

Аттестация порошковых образцов кобальтита лития LiCoO_2 проводилась на дифрактометре ДРОН 4-07 на излучении Cu K_α . Дифрактограммы соединений, синтезированных с применением хинолина и пиридина, представлены на рисунках 1, 2.

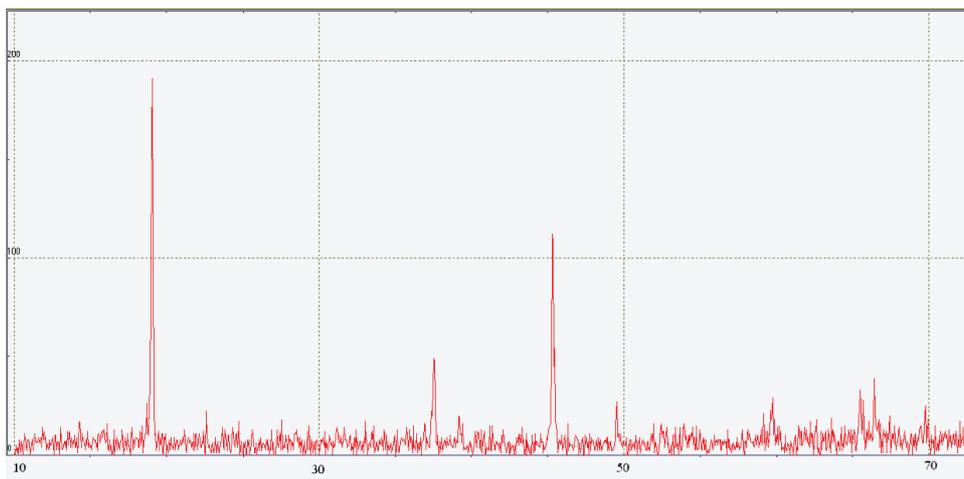


Рисунок 1 – Рентгенограмма LiCoO_2 , синтезированного с помощью пиридина

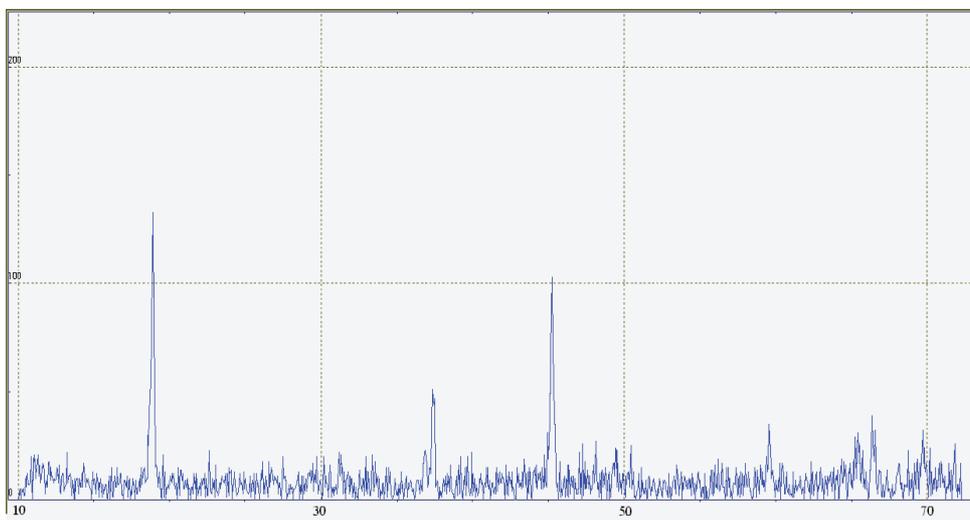


Рисунок 2 – Рентгенограмма LiCoO_2 , синтезированного с помощью хинолина

Оба соединения индицируются в гексагональной сингонии, пространственная группа $R\bar{3}m$, что соответствует литературным данным для кристаллической структуры кобальтита лития.

Изучение распределения частиц полученного порошка LiCoO_2 по размерам было произведе-

но на оптическом анализаторе SALD-71017101 фирмы «Shimadzu» Япония. На рисунке 3 показано распределение частиц по размерам для образцов кобальтита лития, полученных с помощью пиридина (рис. а) и хинолина (б) после обжига при 400°C.

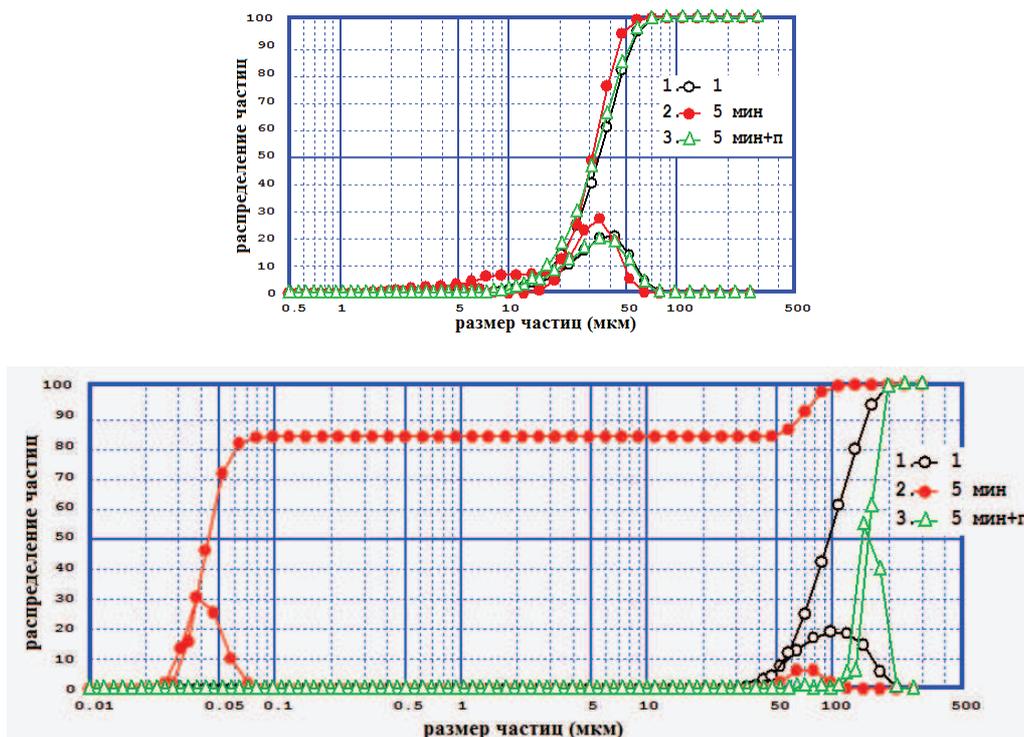


Рисунок 3 – Распределение частиц по размерам образцов LiCoO_2 , полученных с помощью пиридина (а) и хинолина (б) при температуре обжига 400°C

Из приведенных рисунков видно, что для образцов LiCoO_2 , полученных с помощью пиридина, основная масса частиц имеет размеры в интервале $(40\div 60)$ мкм. Нанодисперсных частиц практически нет.

Напротив, для образцов LiCoO_2 , полученных с помощью хинолина при температуре обжига 600°C , основная фракция частиц имеет размеры 50-100 мкм. Но на этом фоне выделяются образцы, полученные при температуре обжига 400°C , т. к. имеется заметная фракция частиц размером $(20\div 80)$ нм.

Заключение

В данной работе разработана методика золь-гель синтеза кобальтита лития, позволяющая регулировать размеры частиц порошка с помощью изменения температурного режима синтеза.

Апробация методики показала, что при проведении прокаливания при температуре

$400\text{-}450^\circ\text{C}$ получают высокодисперсные образцы кобальтита лития с размером кристаллов, лежащих в интервале 40-100 нм. Проведение рентгенофазового анализа позволило выявить, что синтезированные соединения индицируются в гексагональной сингонии, с пространственной группой, что соответствует литературным данным для кристаллической структуры кобальтита лития.

Таким образом, при дальнейшей доработке методики синтеза может быть разработана технология получения нанодисперсного порошка кобальтита лития непосредственно в результате химического синтеза. В дальнейшем предполагается разработка технологии легирования кобальтита лития переходными металлами и получения наноструктурированных катодов для литий-ионных аккумуляторов с улучшенными энергетическими и эксплуатационными характеристиками.

Литература

- 1 Scrosati B., Garche J. Lithium batteries: Status, prospects and future // *Journal of Power Sources*. – 2010. – Vol.195. – P.2419-2430.
- 2 Aurbach D., Markovsky B., Salitra G., Markevich E., Talyossef Y., Koltypin M., Nazar L., Ellis B., Kovacheva D. Review on electrode–electrolyte solution interactions, related to cathode materials for Li-ion batteries // *Journal of Power Sources*. – 2007. – Vol.165. – P.491-499.
- 3 Goodenough J. An overview of positive-electrode materials for advanced lithium-ion batteries // *Journal of Power Sources*. – 2007. – Vol.174. – P.449.
- 4 Chung K., Yoon W., Lee H., McBreen J., Yang X., Oh S., Ryu W., Lee J., Cho W., Cho B. A new water-free proton conducting membrane for high-temperature application // *Journal of Power Sources*. – 2006. – Vol.163. – P.185-190.
- 5 Xiao X., Yang L., Zhao Z., Hu Y. Facile synthesis of LiCoO₂ nanowires with high electrochemical performance // *Nano Research*. – 2012. – Vol.5, Is.1. – P.27-32.
- 6 Zaghbi K., Mauger A., Groult H., Goodenough J.B., Julien C.M. Advanced Electrodes for High Power Li-ion Batteries // *Materials*. – 2013. – Vol.6. – P.1028-1049.

Reference

- 1 Scrosati B, Garche J (2010) *J Power Sources* 195:2419-2430.
- 2 Aurbach D, Markovsky B, Salitra G, Markevich E, Talyossef Y, Koltypin M, Nazar L, Ellis B, Kovacheva D (2007) *J Power Sources* 165:491-499.
- 3 Goodenough J (2007) *J Power Sources* 174:449.
- 4 Chung K, Yoon W, Lee H, McBreen J, Yang X, Oh S, Ryu W, Lee J, Cho W, Cho B (2006) *J Power Sources* 163:185-190.
- 5 Xiao X, Yang L, Zhao Z, Hu Y (2012) *Nano Research* 5:27-32.
- 6 Zaghbi K, Mauger A, Groult H, Goodenough JB, Julien CM (2013) *Materials* 6:1028-1049.