

ПОЛУЧЕНИЕ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЛИТИЕВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ В ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ

Н.В. Дедов, Э.М. Кутявин, Е.Н. Малый,
В.А. Матюха, Ю.Н. Сенников, А.А. Макеев*

*ФГУП «Сибирский химический комбинат»,
* Томский политехнический университет*

На пилотной плазмохимической установке были получены порошки оксидов LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 . Разработана методика управления фазовым составом и морфологией получаемых порошков путем изменения параметров технологического режима плазмохимического реактора и концентрации исходных растворов. С использованием плазмохимического порошка LiCoO_2 изготовлены и подвергнуты электрическим испытаниям макетные образцы литий-ионных аккумуляторов цилиндрической конструкции габарита R6. Полученные результаты показывают практическую возможность получения на основе плазмохимической технологии сравнительно дешевых литированных оксидов кобальта, никеля и марганца, а также соединений, в которых Ni или Mn частично замещены другими металлами или их композицией.

В последние годы в разных странах все более активно ведутся разработки по совершенствованию активного материала положительных электродов литиевых аккумуляторов на базе LiCoO_2 , LiNiO_2 и LiMn_2O_4 . Традиционные способы получения литированных оксидов кобальта, никеля и марганца достаточно сложны и трудоемки [1-6]. На электрохимические свойства катодных материалов, наблюдаемые на практике, влияют температура и время нагревания в процессе синтеза, скорость охлаждения, содержание лития в исходных реагентах, количество примесей.

Плазмохимический синтез оксидов на основе соединений внедрения лития может быть осуществлен при распыливании исходных растворов нитратов соответствующих металлов и лития в стехиометрическом соотношении компонентов в плазменной струе. При этом выявляется возможность управления морфологией получаемых порошков при изменении параметров технологического режима плазмохимического реактора или введении органических добавок в исходные растворы.

На индукционной плазмохимической установке, питающейся от высокочастотного генератора ВЧИ60/5,28, были получены пробные партии порошков оксидов LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 .

Кобальтат лития LiCoO_2 был получен в виде ультрадисперсного порошка, представляющего практически однофазный LiCoO_2 ромбоэдрической структуры с параметрами элементарной ячейки (в гексагональных осях): $a=2,807 \text{ \AA}$; $c=14,04 \text{ \AA}$.

Полученный на СХК LiCoO_2 был протестирован на пригодность для изготовления катодных масс литиевых источников постоянного тока. Были изготовлены и подвергнуты электрическим испытаниям макетные образцы литий-ионных аккумуляторов цилиндрической конструкции габарита R6. В качестве анодного материала использовали пироуглерод на никеле, синтезированный в ЦНИИ Материалов (С. Петербург). Для приготовления электролита использовали растворители – этиленкарбонат (ЕС), диэтилкарбонат (ДЕК) и ионогенную соль – гексафторфосфат лития (LiPF_6) производства фирмы Merck (Германия). Полипропиленовый сепаратор ПОРП толщиной 25 мкм изготовлен предприятием УФМ (Москва). В качестве подложек для катодных и анодных масс использовали алюминиевую (толщиной 50 мкм) и медную (толщиной 30 мкм) фольгу.

Электрические испытания макетов аккумуляторов проводили методом снятия зарядных и разрядных кривых при циклировании в следующем режиме: заряд до на-

пряжения, равного 4,2 В при значении тока 30 мА, далее – при постоянном напряжении 4,2 В падающим током до значения 6 мА. Напряжение разомкнутой цепи разряженных аккумуляторов перед первым зарядом составляло 0,15-0,25 В. При включении тока напряжение быстро возрастало и заряд протекал при напряжении от 3,6 до 4,2 В. На первом цикле заряда напряжение 4,2 В достигалось через 3–3,5 ч. после начала заряда. Зарядная емкость аккумулятора – до 100 мА·ч. На втором и третьем циклах заряда значение зарядной емкости поднялось до 150-200 мА·ч. Среднее напряжение заряда аккумуляторов составляло 3,6 В. Полученные значения зарядных и разрядных напряжений макетов аккумуляторов близки к характеристикам серийных литий-ионных аккумуляторов фирмы Sony. Зарядные и разрядные емкости трех образцов аккумуляторов на первом-третьем циклах приведены в табл. 1.

Таблица 1

**Зарядные и разрядные емкости макетов
литий-ионных аккумуляторов габарита R6.**

№ цикла	Емкость аккумуляторов, мА·ч					
	Аккумулятор 1		Аккумулятор 2		Аккумулятор 3	
	Заряд	Разряд	Заряд	Разряд	Заряд	Разряд
1	460	355	452	342	437	336
2	376	372	382	378	370	368
3	381	376	384	380	372	370

Величина зарядной емкости на первом цикле превышает зарядную емкость на втором и третьем циклах. Величины зарядной и разрядной емкости на втором и третьем циклах близки по величине. Достигнутое на изготовленных макетах значение разрядной емкости можно увеличить, оптимизируя соотношение активных масс электродов, а также совершенствуя качество материалов катодных масс путем оптимизации технологии плазмохимического синтеза.

При синтезе порошка системы **Li-Ni-O** обнаружено изменение кристаллической структуры при варьировании температурой синтеза продукта в плазмохимическом реакторе. Синтезированы соединения, соответствующие формулам LiNiO_2 (ромбоэдрической структуры) и $\text{Li}_2\text{Ni}_8\text{O}_{10}$ (гексагональной структуры). Рентгеноструктурный анализ показал, что рентгенограммы соединений, полученных в плазмохимическом реакторе традиционными методами, идентичны. Параметры кристаллической решетки фаз, присутствующих в продукте, соответствуют справочным данным по этим материалам (табл. 2) [7, 8].

Таблица 2

Параметры кристаллической решетки фаз системы (Li-Ni-O)

Формула фазы	Параметры кристаллической решетки, Å	
	<i>a</i>	<i>c</i>
LiNiO_2 , ромбоэдрической структуры	2,88	14,2
$\text{Li}_2\text{Ni}_8\text{O}_{10}$, гексагональной структуры	2,911	14,28

Материал системы (Li-Mn-O) синтезировали при различных температурах на выходе из реактора. Кроме того, был проведен эксперимент с повышенной концентрацией лития в исходном растворе, соответствующей, в пересчете на оксид, формуле $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_2\text{O}_4$. В табл. 3 представлены результаты рентгенофазового анализа полученных образцов.

Таблица 3

Рентгенофазовый анализ образцов в системе Li-Mn-O

№ опыта	Наличие и массовая концентрация кристаллических фаз *, %				Кристаллическая структура и параметры решетки
	$\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$	LiMn_2O_4	$\text{Li}_{2-z}\text{MnO}_2$	Mn_3O_4	
1	~ 100	-	-	-	Куб., простр. группа $\text{Fd}3\text{m}$, $a_{\text{эксп}} = 8,16 \text{ \AA}$ [9]
2	-	85	6	9	LiMn_2O_4 : [8, №35-789], куб., п. г. ** $\text{Fd}3\text{m}$, $a_{\text{табл}} = 8,24762 \text{ \AA}$; Mn_3O_4 : [10, 11], гексаг., п. г. $\text{I}4_1/\text{amd}$, $a=b=c=5,76 \text{ \AA}$
3***	-	96-97	3-4	-	LiMn_2O_4 : $a_{\text{эксп}} = 8,2479 \text{ \AA}$; $\text{Li}_{2-z}\text{MnO}_2$: [8, №38-1282], гексаг., п. г. $\text{P}3\text{m}1$, $a_{\text{табл}} = 3,189 \text{ \AA}$; $b_{\text{табл}} = 5,295 \text{ \AA}$; $z \leq 0,2$

Примечания: * - Аморфная фаза не учтена; ** - пространственная группа (п.г.); *** - исходный раствор с избытком лития.

В работе [9] отмечается, что фазы, подобные продукту с формулой $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$, синтезированному в плазмохимическом реакторе, обладают лучшими электрохимическими параметрами по сравнению с соединением LiMn_2O_4 . Однако представленные результаты требуют уточнения с привлечением методов химического анализа и исследований электрохимических характеристик.

Переработку раствора с повышенной концентрацией лития, превышающей стехиометрическую, проводили для изучения возможности влияния содержания лития в исходном растворе на фазовый состав получаемого в реакторе продукта. Получен практически однофазный материал (см. табл. 7). Прокалка продукта при температуре 800°C вызывает существенное увеличение диффузного фона, что свидетельствует об увеличении аморфной составляющей в составе смеси. Структура кристаллических фаз при этом сохраняется с изменением параметра элементарной ячейки, основной по количеству фазы LiMn_2O_4 ($a_{\text{эксп}} = 8,2212 \text{ \AA}$). Прокалка при температурах 1000 и 1100°C обнаруживает аморфизацию основной фазы LiMn_2O_4 , при этом в составе полученной механической смеси фаз выявляются, кроме основной, еще две фазы: Mn_3O_4 [10] и LiMnO_2 [8, № 9-109].

Выводы

1. Ультрадисперсные порошки LiCoO_2 , полученные с использованием плазмохимической технологии термическим разложением смешанных растворов азотно-кислых солей лития и кобальта, пригодны для изготовления ячеек литий-ионных аккумуляторов.

2. Плазмохимическая технология позволяет целенаправленно регулировать кристаллическую структуру получаемых порошков системы Li-Ni-O при варьировании технологическими параметрами процесса. Изменение температуры в плазмохимическом реакторе и соотношения концентраций элементов в исходных растворах при синтезе соединений системы Li-Mn-O позволяет получать в одну стадию практически однофазные ультрадисперсные порошки с различной кристаллической структурой ($\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ и LiMn_2O_4).

Полученные результаты показывают практическую возможность получения на основе плазмохимической технологии сравнительно дешевых литированных оксидов кобальта, никеля и марганца, а также соединений, в которых Ni или Mn частично замещены другими металлами или их композицией. Плазмохимическая технология может быть особенно выгодной при синтезе сложных составов литированных оксидов, так как получить необходимое соотношение компонент в растворе достаточно просто.

Литература

1. Robertson A.D., Armstrong A.R., Quine T.E., Bruce P.G. // Program and Short Abstracts of 13th IBA Battery Materials Symp. (Marrakesh, Morocco, November 7-11, 1999). Publ. Brunswick, 1999. Abstract no1.
2. Ohzuku T., Ueda A. // Solid State Ionics. 1994. V.69. P. 201.
3. Xikang F., Hongyou Zh., Rulmin Y. // 6th Int. Veeting on Lithium Batteries. Munster. 1992. May. P. 311.
4. Takada K., Aotani N. // Solid State Ionics. 1995. V.79. P. 284.
5. Amatucci G.G., Tarascon J.M., Klein L.C. // Solid State Ionics. 1996. V.83. P. 167.
6. Choi Y.M., Pyun S., Bae J.S., Moon S.I. // J. Power Sources. 1995. V.56. P. 25.
7. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. Вып.5. Двойные системы. Ч.3: Справочник / Под ред. Ф.Я. Галахова. — Л.: Наука, 1987. С.22.
8. PDF-2 Datebase (Sets 1-44) // TU-Berlin Inst. f. Anorg. u. Analyt. Chemie. (Copyright (c) 1987-1994. JCPDS-ICDD. Newtown Sguare, PA 19073, U.S.A.).
9. Takada T., Hayakava H., Akiba E., etal. // Extended Abstracts of International Meeting on Lithium Batteries (Nagoja, Japan, June, 1996). Publ. IMLB-8. 1996. P. 476.
10. Фекличев В.Г. // Диагностические константы минералов: Справочник. — М.: Недра, 1989. С. 404.
11. Кутайгородский А.И. // Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. — М.-Л.: ГИТТЛ, 1952. С.497.

PRODUCTION OF CATHODIC MATERIALS FOR LITHIUM CELLS IN PLASMOCHEMICAL REACTOR

N.V. Dedov, E.M. Kutiavin, E.N. Malyi, V.A. Matyuh,
Yu.N. Sennikov, A.A. Makeev*

FUSE "Siberian Group of Chemical Enterprises",
*Tomsk Polytechnical University

The powders of oxides: LiCoO_2 , LiNiO_2 and LiMn_2O_4 were produced in the pilot plasmochemical plant. The procedure has been developed to control the phase composition and morphology of powders produced by change in the process variables of plasmochemical reactor and the concentration of starting solutions. Using LiCoO_2 plasmochemical powder the prototype specimens for lithium-ionic cells of cylindrical construction in size R6 are manufactured and subjected to electrical testing.

The results obtained show that based on the plasmochemical process it is feasible to produce comparatively inexpensive lithium intercalated oxides of cobalt, nickel and manganese as well as the compounds in which Ni and Mn are partially substituted by other metals or their mixture.