

УДК 621.78:546.34'73

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА LiCoO_2 СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА

© 2021 г. Р. И. Корнейков^а, В. В. Ефремов^{а, *}, В. И. Иваненко^а, К. А. Кесарев^а

^аИнститут химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра “Кольский научный центр Российской академии наук” Академгородок, 26а, Апатиты, 184209 Россия

*e-mail: v.efremov@ksc.ru

Поступила в редакцию 18.03.2020 г.

После доработки 23.10.2020 г.

Принята к публикации 02.11.2020 г.

Методом золь–гель-синтеза был получен кобальтат лития (LiCoO_2) стехиометрического состава. Установлены физические параметры (размер частиц, удельная площадь и удельная статическая электропроводность) исследуемых образцов и влияние на них температуры прокалики. Определено, что в электропроводность вносят свой вклад три механизма проводимости: частотно-независимый σ_0 , ионный транспорт объема образца σ_{sv} , ионный транспорт на границе электрод/ионный проводник σ_{dl} . Определены оптимальные режимы термической обработки, позволяющие сохранить высококоразвитую удельную поверхность LiCoO_2 .

Ключевые слова: кобальтат лития стехиометрического состава, термообработка, ионная проводимость

DOI: 10.31857/S0424857021050078

ВВЕДЕНИЕ

Из многообразия автономных источников тока выделяются литий-ионные аккумуляторы. Они нашли широкое применение как в устройствах массового потребления, так и в военной технике, медицине [1, 2]. Наибольшее распространение в качестве материала, из которого изготавливается катод в литий-ионных источниках питания, получил кобальтат лития (LiCoO_2) стехиометрического состава [3–9]. Батарея, созданная на основе LiCoO_2 , обладает существенными преимуществами: высокой энергетической плотностью, низким саморазрядом, высоким током работы, жизненным циклом и т.д. [10–17]. При этом не прекращаются исследования по поиску как новых материалов, способных улучшить характеристики литий-ионных аккумуляторов, так и способов модификации уже используемых материалов при производстве батарей. Наиболее распространенным способом синтеза LiCoO_2 является твердофазный метод. Смесь оксида кобальта с карбонатом (гидроксидом) лития спекают долгое время при 600–900°C. Подобный способ синтеза LiCoO_2 является энергетически затратным [18]. Перспективным методом получения LiCoO_2 , устраняющим недостатки твердофазного синтеза, является золь–гель-технология. Данный технологический процесс не требует ис-

пользования высоких температур и сокращает время тепловой обработки. Однако этот способ предполагает применение дорогостоящих сильных окислителей [19, 20]. В связи с этим, цель работы заключалась в поиске более эффективного способа синтеза монофазного наноразмерного кобальтата лития (соотношение $\text{Li}^+ : \text{Co}^{3+} = 1$) с использованием золь–гель-технологии без применения дорогостоящих окислителей и исследование влияния условий синтеза на физические свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На начальном этапе синтеза осуществляли перевод Co^{2+} в Co^{3+} в среде гидроксида лития ($\text{Li} : \text{Co} = 10 : 1$) путем насыщения суспензии кислородом из воздуха.

Процесс проводили при температуре 90°C, непрерывном репульпировании и барботировании. В данных условиях образуется высокогидратированный гидроксид кобальта. В результате термообработки происходила частичная потеря воды, что способствовало формированию прекурсора оксогидроксида кобальта [21]. Далее замещали ионы водорода OH^- -групп CoOON на ионы Li^+ . После чего осуществляли упаривание, прокаливание (при 500°C) и отмывку от маточного элект-

тролита. В итоге был получен монофазный кобальтат лития стехиометрического состава, что подтверждается данными рентгенофазового анализа (рис. 1). Рентгенофазовый анализ синтезированного LiCoO_2 осуществляли на дифрактометре ДРОН-2 с CuK_α -излучением и графитовым монохроматором. Скорость съемки составляла 2 град/мин. Фазы идентифицировали, используя базу данных JCPDS.

Кроме того, был проведен химический анализ полученного продукта (мас. %): Li_2O – 15.24, Co_2O_3 – 84.72, который также подтвердил полученный нами результат. Химический анализ осуществляли, используя масс-спектрометрическую систему с индуктивно-связанной плазмой с динамической реакционной системой “ELAN 9000 DRC-e”, а также плазменный эмиссионный спектрометр ICPS-9000.

В результате нами была разработана принципиальная технологическая схема получения монофазного LiCoO_2 стехиометрического состава, приведенная на рис. 2.

Для изучения микроструктуры частиц синтезированных порошков LiCoO_2 использовали сканирующий электронный микроскоп SEM LEO-420 и программу ScanMaster, предназначенную для математической обработки полученных изображений и проведения измерений. Программа позволяет на изображении выделять отдельные объекты, определять их характеристики и выполнять статистическую обработку совокупности выделенных объектов по выбранным критериям. В качестве критерия нами выбрана длина объекта – максимальное из значений длин 18 проекций на прямую ориентации объекта. Удельную поверхность синтезированных материалов определяли с помощью измерителя удельной поверхности FlowSorb II 2300. Для дальнейших исследований из синтезированных порошков изготавливали таблетки с помощью гидравлического пресса при давлении 1 т/см² и спекали при 800°C в течение 1 ч.

Электрофизические свойства исследовали импедансометром Solartron-1260 в диапазоне частот 0.1–10⁷ Гц. Electroды на плоской поверхности образца создавались путем магнетронного напыления тонкого слоя платины, после чего образец с нанесенными электродами можно рассматривать как плоский конденсатор.

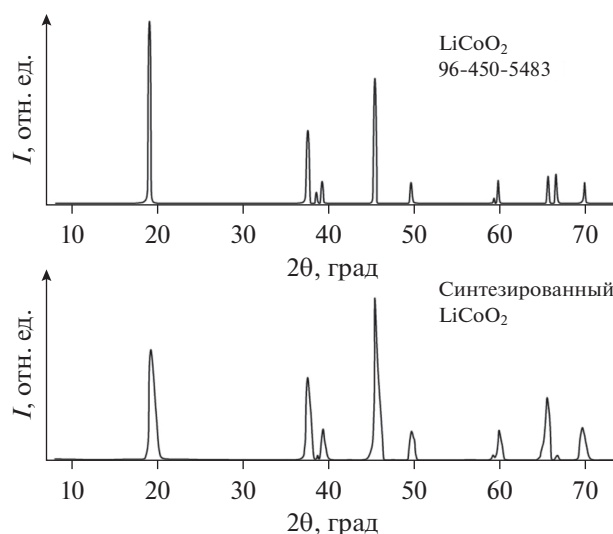


Рис. 1. Рентгенограмма LiCoO_2 стехиометрического состава.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты структурного исследования, полученного с помощью электронного микроскопа, показали, что размер частиц LiCoO_2 неоднороден и связан с температурой прокаливания порошков, при этом ярко выражена агломерация частиц (рис. 3). Кобальтат лития, прокаленный при 500°C в течение 1.5 ч, обладает меньшим средним размером зерна и, соответственно, имеет более развитую удельную поверхность в отличие от образца, подвергнутого термической обработке при 800°C.

Значительное уменьшение удельной поверхности является результатом увеличения среднего размера кристаллитов вследствие процессов перекристаллизации частиц LiCoO_2 , происходящих при более высокой температуре. В табл. 1 сведены данные физических характеристик образцов, прокаленных при разных температурах.

Далее нами исследовалась дисперсия комплексного импеданса кобальтата лития. Метод импеданс-спектроскопии основан на регистрации частотных зависимостей импеданса электрохимической ячейки с последующей их интерпретацией с использованием метода эквивалентных электрических схем. Если спектр достаточно сло-

Таблица 1. Физические характеристики образцов кобальтата лития

№ образца	Термообработка, °С	Характеристика LiCoO_2	
		удельная поверхность, м ² /г	средний размер частиц, нм
1	500	22.09	100
2	800	1.97	602

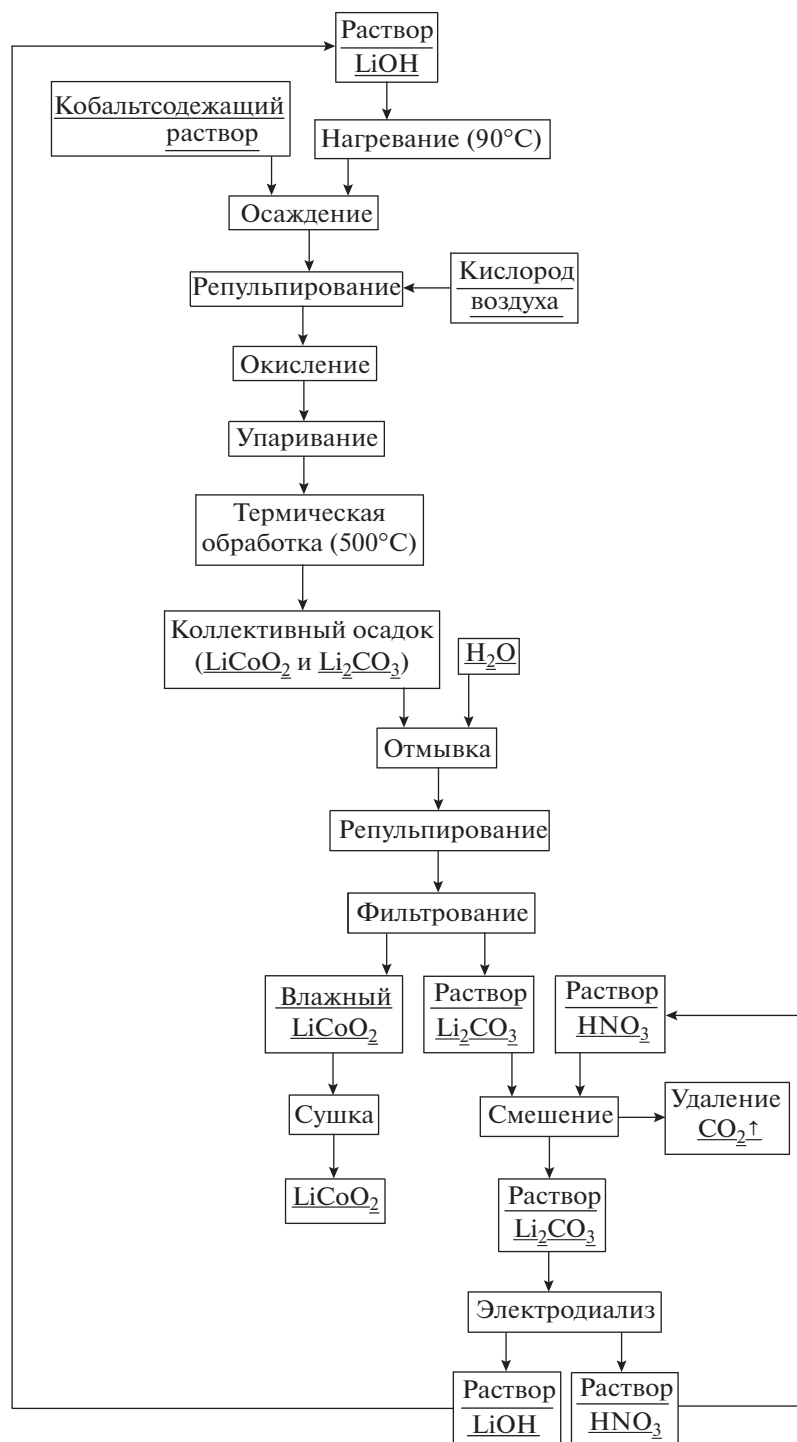


Рис. 2. Принципиальная схема получения монофазного кобальтата лития стехиометрического состава.

жен, то нередко его можно удовлетворительно описать несколькими схемами с различным набором параметров, что является недостатком данного метода. Таким образом, выбор электрической схемы замещения для моделирования спектров импеданса является наиболее важным моментом в интерпретации результатов.

На рис. 4 и 5 представлены годографы импеданса LiCoO_2 , прокаленного при 500°C (рис. 4) и 800°C (рис. 5), с удельными значениями составляющих импеданса по осям Om cm^2 , рассчитанными с учетом внешней поверхности частиц. Из сравнения рис. 4 и 5 видно, что комплексные $Z''Z'$ -диаграммы импеданса качественно подоб-

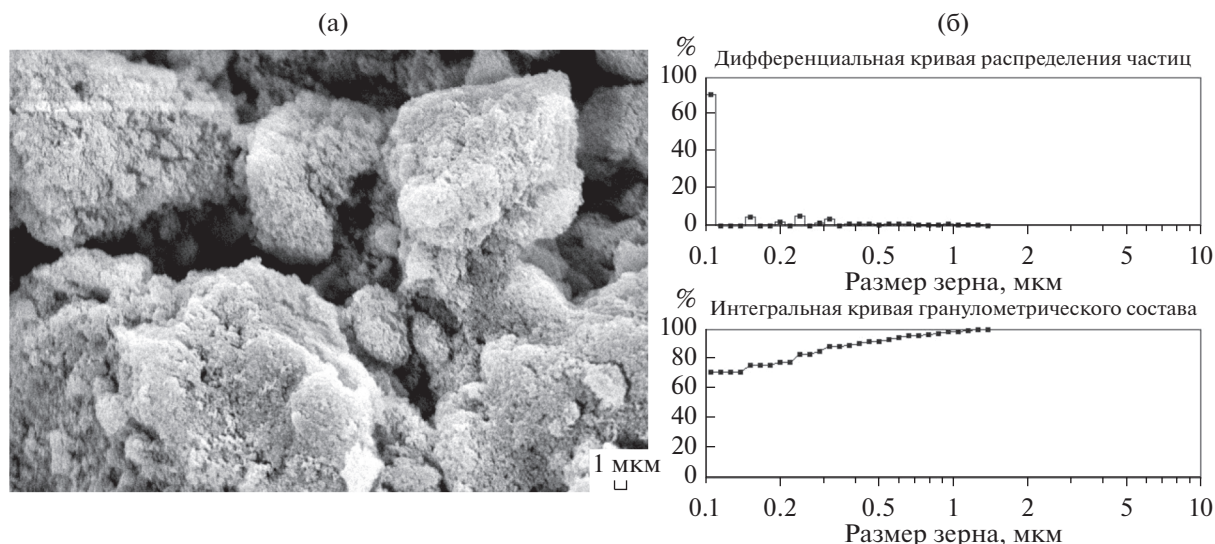


Рис. 3. Микроструктура (а) и размерный состав (б) образца LiCoO_2 , прокаленного при 500°C .

ны. На них обнаруживаются два релаксационных процесса Дебаевского типа в виде дуг полуокружностей: высокочастотный и низкочастотный. При этом дуги плохо разрешены в силу близости времен релаксаций.

В высокочастотной области спектра годографы импеданса представляют собой искаженную полуокружность с центром, лежащим ниже оси абсцисс (рис. 4, 5), которая создается параллельным RC -соединением. Искаженная полуокружность может моделироваться различными схемами замещения [22–24], мы же выбрали схему, представленную на рис. 6, как в наибольшей степени отвечающую физической картине процессов и удовлетворительно моделирующую экспериментальные годографы. Подобная схема замещения использовалась для описания спектра импеданса литиевого электрода в работах [25, 26]. Выбор схемы с импедансом Варбурга представляется вполне обоснованным применительно к рассматриваемым спектрам, так как начальный участок высокочастотной области в небольшом интервале линеен, а угол наклона прямой близок к 45° , что характерно для диффузии.

В низкочастотной области спектра годографы импеданса также представляют собой искаженные дуги. Диффузия лития частично или полностью маскируется иными процессами, в том числе накоплением заряда или утечкой заряда через блокирующую границу электрода, что выражается отклонением низкочастотной прямой от 45° или ее переходом в дугу большой полуокружности. Преобладание того или иного процесса отражается в конструкции эквивалентной схемы замещения параллельным подключением к W сопротивления утечки R или емкости образца C (рис. 6).

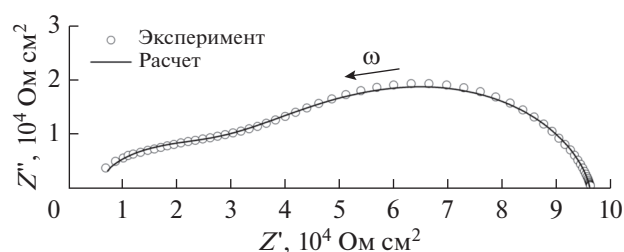


Рис. 4. Диаграмма комплексного импеданса LiCoO_2 , прокаленного при 500°C . $T = 26^\circ\text{C}$.

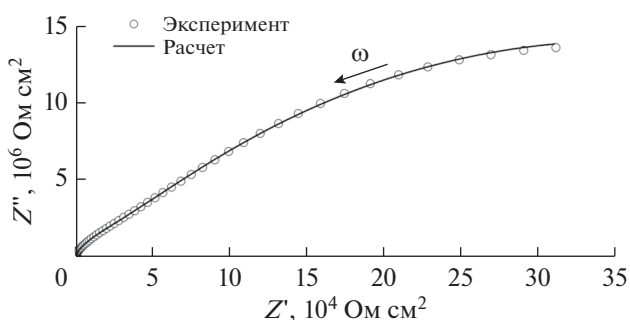


Рис. 5. Диаграмма комплексного импеданса LiCoO_2 , прокаленного при 800°C . $T = 26^\circ\text{C}$.

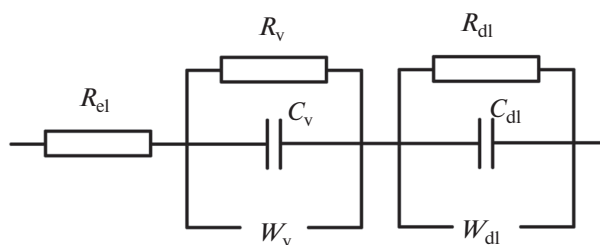


Рис. 6. Эквивалентная схема замещения.

Таблица 2. Параметры эквивалентной схемы замещения, полученные моделированием спектров импеданса LiCoO_2

	R_{el} , Ом см ²	R_v , Ом см ²	R_{dl} , Ом см ²	C_v , Ф см ⁻²	C_{dl} , Ф см ⁻²	W_v , Ом см ² /с ^{1/2}	W_{dl} , Ом см ² /с ^{1/2}
500	2980	4×10^4	5.7×10^4	2.4×10^{-13}	3×10^{-10}	5.2×10^7	8.4×10^6
800	5069	3.7×10^6	6.5×10^7	1×10^{-12}	9.5×10^{-12}	4.9×10^8	2.8×10^8

Таким образом, мы полагаем, что высокочастотная дуга характеризует процессы, происходящие в объеме исследуемых образцов, а низкочастотная связана с процессами, протекающими в приэлектродной области. Поскольку процесс ионной миграции протекает достаточно медленно, он доминирует в импедансе при низких частотах. Кроме того, из рис. 4 видно, что часть полукруга, относящаяся к высокочастотному релаксационному процессу, выходит не из нуля, что свидетельствует о наличии в образце частотно-независимой проводимости (наиболее вероятно, что данными носителями являются свободные электроны). Исходя из теории электрических цепей зависимость $Z^*(\omega)$ достоверно аппроксимирует эквивалентная схема, представленная на рис. 6.

Параметры результатов обработки диаграмм импедансов с помощью эквивалентных схем замещения приведены в табл. 2.

Для подтверждения предположения о том, что низкочастотный релаксационный процесс связан с образованием двойного электрического слоя, была исследована дисперсия реальной части диэлектрической проницаемости (рис. 7). Значительная дисперсия диэлектрической проницаемости при наличии ионной проводимости в гетерогенных

системах обычно обусловлена миграционной поляризацией по механизму Максвелла–Вагнера. Носители заряда накапливаются на границах компонента и дают вклад в поляризацию, т.е. приводят к увеличению диэлектрической проницаемости материалов. В керамических материалах такой вклад пропорционален объему границ электрод–композит [27].

Действительно, как видно из рис. 6, в области низких частот значения реальной части диэлектрической проницаемости достигают высоких значений ($\sim 10^4$ – 10^5 в зависимости от температуры прокалики), следовательно, предположение об образовании двойного электрического слоя подтверждается.

Сравнивая значения, приведенные в табл. 2, видно, что собственная удельная ионная проводимость σ_v LiCoO_2 , прокаленного при 500°C , существенно выше (на два порядка) в сравнении с LiCoO_2 , прокаленным при 800°C . Таким образом можно сделать вывод, что повышение температуры прокалики оказывает существенное влияние на собственную ионную проводимость LiCoO_2 вследствие процессов перекристаллизации и увеличения среднего размера зерна.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нами была разработана технологическая схема, согласно которой был синтезирован LiCoO_2 стехиометрического состава. Разработанная нами методика синтеза на основе золь–гель-технологии позволила отказаться от применения дорогостоящих окислителей и высокотемпературной прокалики. Были определены оптимальные режимы синтеза для получения наноразмерного LiCoO_2 стехиометрического состава, обладающего оптимальными физическими характеристиками. Методом импеданс-спектроскопии были проведены электрофизические исследования LiCoO_2 . Обнаружено, что три механизма проводимости вносят свой вклад в электропроводность: частотно-независимый (электронная) σ_{el} , собственная ионная проводимость σ_v и ионный транспорт на границе электрод/ионный проводник σ_{dl} . Определены параметры эквивалентной схемы замещения, полученные моделированием спектров импеданса LiCoO_2 . Установлено, что повышение температу-

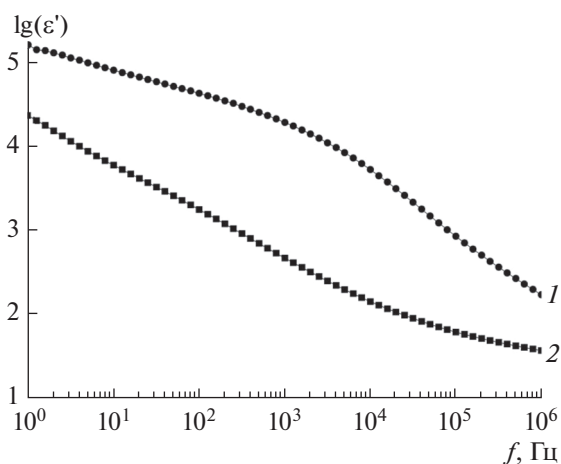


Рис. 7. Дисперсия реальной части диэлектрической проницаемости при комнатной температуре: 1 – температура прокалики 500°C , 2 – температура прокалики 800°C .

ры прокаливания исходного образца уменьшает величину собственной ионной проводимости кобальтата лития.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ярославцев, А.Б., Кулова, Т.Л., Скундин, А.М. Электродные наноматериалы для литий-ионных аккумуляторов. *Успехи химии*. 2015. Т. 84. С. 826. [Yaroslavtsev, A.B., Kulova, T.L., and Skundin, A.M., Electrode nanomaterials for lithium-ion batteries, *Russ. Chem. Rev.*, 2015, vol. 84, p. 826.] <https://doi.org/10.1070/RCR4497>
2. Abe, T. and Koyama, T., Thermodynamic modeling of the LiCoO₂-CoO₂ pseudo-binary system, *Calphad: Comp. Coupl. Phase Diag. Thermochem.*, 2011, vol. 35, p. 209. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2011.02.006>
3. Deng, Y., Kang, T., Ma, Z., Tan, X., Song, X., Wang, Z., Pang, P., Shu, D., Zuo, X., and Nan, J., Safety influences of the Al and Ti elements modified LiCoO₂ materials on LiCoO₂/graphite batteries under the abusive conditions, *Electrochim. Acta*, 2019, vol. 295, p. 703. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.11.010>
4. Chao, D., Wang, L., Shen, W., and Guo, S., Effects of the lateral sizes and basal plane structure of graphene on the electrochemical properties of LiCoO₂, *J. Alloys Compd.*, 2019, vol. 785, p. 557. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.01.126>
5. Bezza, I., Luais, E., Ghamouss, F., Zaghriou, M., Tran-van, F., and Sakai, J., LiCoO₂ with double porous structure obtained by electrospray deposition and its evaluation as an electrode for lithium-ion batteries, *J. Alloys Compd.*, 2019, vol. 805, p. 19. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.07.062>
6. Yoon, M., Lee, S., Lee, D., Kim, J., and Moon, J., All-solid-state thin film battery based on well-aligned slanted LiCoO₂ nanowires fabricated by glancing angle deposition, *Appl. Surf. Sci.*, 2017, vol. 412, p. 537. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.03.268>
7. Yasuhara, S., Yasuia, S., Teranishib, T., Yoshikawa, Y., Taniyama, T., and Itoh, M., The effects of BaTiO₃ nanodots density support on epitaxial LiCoO₂ thin-film for high-speed rechargeability, *Electrochem. Commun.*, 2019, vol. 109, p. 106604. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2019.106604>
8. Silva, S.P., Sita, L.E., Santos, C.S., and Scarminio, J., Effects on the phases and crystalline structures of LiCoO₂ cathode under thermal treatments up to 400°C, *J. Alloys Compd.*, 2019, vol. 810, p. 151933. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.151933>
9. Meng, Q., Zhang, Y., and Dong, P., A combined process for cobalt recovering and cathode material regeneration from spent LiCoO₂ batteries: Process optimization and kinetics aspects, *Waste Manage. (Oxford)*, 2018, vol. 71, p. 372. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.10.030>
10. Xu, N., Zhoua, H., Liao, Y., Li, G., Xu, M., and Li, W., A facile strategy to improve the cycle stability of 4.45 V LiCoO₂ cathode in gel electrolyte system via succinonitrile additive under elevated temperature, *Solid State Ionics*, 2019, vol. 341, p. 115049. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.115049>
11. Santosa, C.S., Alvesa, J.C., Silva, S.P., Sita, L.E., Silva, P.R.-C., Almeida, L.C., and Scarminio, J., A closed-loop process to recover Li and Co compounds and to resynthesize LiCoO₂ from spent mobile phone batteries, *J. Hazard. Mater.*, 2019, vol. 362, p. 458. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.09.039>
12. Chao, D., Wang, L., Shen, W., and Guo, S., Effects of the lateral sizes and basal plane structure of graphene on the electrochemical properties of LiCoO₂, *J. Alloys Compd.*, 2019, vol. 785, p. 557. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.01.126>
13. HakanYudar, H., Pat, S., Özen, S., Mohammadigharehbagh, R., Musaoglu, C., Korkmaz, S., and Pat, Z., Microstructural, surface and electrochemical properties of the nano layered LiCoO₂ thin film cathode for Li ion battery, *Vacuum*, 2018, vol. 152, p. 248. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.03.043>
14. Wang, F., Jiang, Y., Lin, S., Wang, W., Hu, C., Wei, Y., Mao, B., and Liang, C., High-voltage performance of LiCoO₂ cathode studied by single particle microelectrodes influence of surface modification with TiO₂, *Electrochim. Acta*, 2019, vol. 295, p. 1017. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.09.050>
15. Niemöller, A., Jakesa, P., Eichela, R.-A., and Granwehra, J., In operando EPR investigation of redox mechanisms in LiCoO₂, *Chem. Phys. Lett.*, 2019, vol. 716, p. 231. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2018.12.022>
16. Hu, S., Wang, C., Zhou, L., Zeng, X., Shao, L., Zhou, J., Zhou, C., Huang, C., Xi, X., and Yang, L., Hydrothermal-assisted synthesis of surface aluminum-doped LiCoO₂ nanobricks for high-rate lithium-ion batteries, *Ceram. Int.*, 2018, vol. 44, p. 14995. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.05.128>
17. Lim, J., Choi, A., Kim, H., Doo, S.W., Park, Y., and Lee, K.T., In situ electrochemical surface modification for high-voltage LiCoO₂ in lithium ion batteries, *J. Power Sources*, 2019, vol. 426, p. 162. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.04.011>
18. Махонина, Е.В., Первов, В.С., Дубасова, В.С. Оксидные материалы положительного электрода литий-ионных аккумуляторов. *Успехи химии*. 2004. Т. 73. С. 1075. [Makhonina, E.V., Pervov, V.S., and Dubasova, V.S., Oxide materials as positive electrodes of lithium-ion batteries, *Russ. Chem. Rev.*, 2004, vol. 73, p. 991.] <http://doi.org/10.1070/RC2004v073n10ABEH000896>
19. Porthaul, H., Le Cras, F., and Franger, S., Synthesis of LiCoO₂ thin films by sol/gel process, *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, p. 6262. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.04.058>
20. Zhu, C., Yang, C., Yang, W.-D., Hsieh, C.-Y., Ysai, H.-M., and Chen, Y.-S., High performances of ultrafine and layered LiCoO₂ powders for lithium batteries by a novel sol-gel process, *J. Alloys Compd.*, 2010, vol. 496, p. 703. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.02.178>

21. Третьяков, Ю.Д., Мартыненко, Л.И. Григорьев, А.Н., Цивадзе, А.Ю. *Неорганическая химия*, М.: Химия, Т. I, 2001. С. 378. [Tret'yakov, Yu.D., Martynenko, L.I., Grigoriev, A. N., and Tsivadze, A. Yu., *Inorganic chemistry (in Russian)*, Moscow: Chemistry, vol. I, 2001, p. 378–442.]
22. Levi, M.D. and Aurbach, D., Impedance of a Single Intercalation Particle and of Non-Homogeneous, Multilayered Porous Composite Electrodes for Li-ion Batteries, *J. Phys. Chem.*, 2004, vol. 108, p. 11693. <https://doi.org/10.1021/jp0486402>
23. Umeda, M., Dokko, K., Fujita, Y., Mohamedi, M., Uchida, I., and Selman, J.R., Electrochemical impedance study of Li-ion insertion into mesocarbon microbead single particle electrode: Part I. Graphitized carbon, *Electrochim. Acta*, 2001, vol. 47, p. 885. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00799-X](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00799-X)
24. Wang, C., Appleby, A.J., and Little, F.E., Electrochemical impedance study of initial lithium ion intercalation into graphite powders, *Electrochim. Acta*, 2001, vol. 46, p. 1793. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00782-9](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00782-9)
25. Ivanishchev, A.V., Gridina, N.A., Rybakov, K.S., Ivanishcheva, I.A., and Dixit, A., Structural and electrochemical investigation of lithium ions insertion processes in polyanionic compounds of lithium and transition metals, *J. Electroanal. Chem.*, 2020, vol. 860, p. 113894. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.113894>
26. Чуриков, А.В., Иванищев, А.В., Иванищева, И.А., Гамаюнова, И.М., Запис, К.В., Сычева, В.О. Процессы внедрения лития в тонкопленочные литий-оловянные и литий-углеродные электроды. Исследование методом импедансной спектроскопии. *Электрохим. энергетика*. 2007. № 4(7). С. 169.
27. Baryshnikov, S., Stukova, E., and Koroleva, E., Dielectric properties of the ferroelectric composite $(\text{NaN}\text{O}_2)_{0.9}/(\text{BaTiO}_3)_{0.1}$, *Composites Part B*, 2014, vol. 66, p. 190. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.05.005>