Воронов Всеволод Андреевич. Наночастицы сложных оксидов Li1+z(NiaMnbCoc)1-zO2-; получение, строение и свойства: диссертация ... кандидата Химических наук: 02.00.01 / Воронов Всеволод Андреевич;[Место защиты: ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук], 2017

Оглавление

Список сокращений - 4 -

Введение - 5 -

Часть I. Наноструктурированные сложные оксиды: получение, строение и свойства - 13 -

Глава 1. Литературный обзор - 13 -

1. Основные свойства и особенности сложных оксидов металлов - 13 -
2. Методы получения сложных оксидов металлов - 21 -

Глава 2. Экспериментальная часть - 40 -

* 1. Используемые материалы - 40 -
     1. Оборудование - 40 -
  2. Метод термодеструкции металлсодержащих соединений в масле - 42 -
  3. Получение сложных оксидов LiNixMnyCoi\_x\_y02-5 (0,3 < х < 0,6; 0,2 < у <

0,4) золь-гель и «классическим» методами - 44 -

* 1. Физико-химические методы исследования - 45 -

Глава 3. Основные результаты и их обсуждение - 49 -

1. Получение core/shell наночастиц сложных оксидов, покрытых углеродной оболочкой, методом термодеструкции металлсодержащих соединений в масле - 49 -
2. Исследование наночастиц смеси оксидов металлов в углеводородной матрице - 49 -
3. Исследование сложных оксидов, покрытых углеродной оболочкой - 54 -
4. Исследование влияния условий синтеза на основные физико-химические свойства сложного оксида состава Ьіі^іодМподСоодОг - 64 -
5. Влияние метода получения сложных оксидов состава LiNixMnyCoi\_x\_y02-5 (0,3 < х < 0,6; 0,2 < у < 0,4) на их основные физико-химические свойства - 74 -

Выводы по части 1 -85-

Часть 2. Core / shell наночастицы сложных оксидов как катодные материалы для литий-ионных аккумуляторов - 87 -

Глава 1. Литературный обзор - 87 -

1. [Химические источники тока. Основные понятия - 90 -](#bookmark5)
2. Литий - ионные аккумуляторы - 91 -
3. Катодные материалы - 96 -
4. Модификация поверхности сложных оксидов - 102 -

Глава 2. Экспериментальная часть - 109 -

1. Электрохимические исследования - 109 -
2. Катод - 109-
3. Анод и электрод сравнения - 110 -
4. Описание электрохимической ячейки - 110-
5. Определение эксплуатационных емкостей рабочего электрода - 111-

Глава 3. Основные результаты и их обсуждения - 112-

1. Композиционный состав положительного электрода (катода) - 112-
2. Исследование электрохимических свойств core/shell наночастиц сложных оксидов, покрытых углеродной оболочкой - 115-
3. Исследование влияния условий синтеза и дополнительного поверхностного слоя на основные электрохимические свойства сложного оксида Lii,2Nio,2Mno,4Coo,202 - 118 -
4. Исследование влияния методов получения сложных оксидов состава LiNixMnyCoi\_x\_y02-5 (0,3 < х < 0,6; 0,2 < у < 0,4) на их основные электрохимические свойства - 124 -

Выводы по части 2 - 131 -

Литература -133-

**Список сокращений**

ПЭ - полиэтилен высокого давления

СОМ - сложные оксиды металлов КМ - катодные материалы ЛИА - литий-ионный аккумулятор

СВС - самораспространяющийся высокотемпературный синтез

ТМСС - термодеструкция в масле

ЗГ - золь-гель метод

ТФ - твердофазный метод

КБ - кислородный баланс

МСС - металлсодержащие соединения

ПП - полипропилен

ПА - полиамид

ПТФЭ - политетрафторэтилен

АЭС-ИСП - атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой

ТГА/ДСК - термогравиметрический анализ с дифференциальной сканирующей калориметрией

СЭМ - сканирующая электронная микроскопия ПЭМ - просвечивающая электронная микроскопия

КР - комбинационное рассеяние света

ЭДС - электродвижущая сила

**Введение**

В настоящее время одной из существенных задач материаловедения является поиск путей создания новых материалов с превосходящими эксплуатационными свойствами. Изучение свойств систем, содержащих наноразмерные объекты, перспективно и актуально с точки зрения как фундаментальной науки, так и практического применения таких систем и объектов в ряде новых технологий. Уменьшение размера частиц с микро- до наноуровня способствует изменению их физических и химических свойств, связанных со значительным увеличением доли поверхностных атомов, находящихся в иных условиях, нежели атомы внутри объемной фазы: другие координационное окружение и симметрия, а также длины связей и валентные углы и т.п. С энергетической точки зрения уменьшение размеров частицы приводит к возрастанию роли поверхностной энергии.

Получение и исследование сложных по составу наночастиц является важным этапом в создании наноматериалов для техники нового поколения. Среди наночастиц оксидов переходных металлов особое место занимают сложные по составу частицы, интерес к которым в последнее время постоянно возрастает. В частности, в качестве катодных материалов для химических источников тока предпочтение всё чаще начинают отдавать именно многокомпонентным системам.

Важно отметить, что метод синтеза того или иного продукта сильно влияет на свойства итогового материала. Выбор подхода определяется в соответствии с необходимыми характеристиками конечного продукта, которые напрямую связано с его дальнейшим назначением. При этом для многокомпонентных систем необходимо отметить сложность сохранения исходного мольного соотношения металлов на протяжении всего процесса, а также получения конечного материала с низкой степенью катионного разупорядочения и высокой фазовой однородностью по всему объему.

При использовании «классического» метода, механохимическую обработку смеси оксидов или нерастворимых в воде солей металлов с последующей термической обработкой [1,2], обычно его главными недостатками являются невысокая степень фазовой однородности и ее воспроизводимость от синтеза к синтезу, а также очень широкое распределение частиц по размерам. При этом основным достоинством данного метода является простота его исполнения.

Помимо «классического» подхода существует большой ряд методов получения оксидов металлов, состоящий из получения прекурсоров: золь- гель; соосаждение гидроксидов или других нерастворимых солей; пиролиз аэрозолей; криохимический; гидротермальный методами, с последующей термической обработкой. Тем не менее, все эти подходы обладают рядом недостатков, наиболее резко проявляющихся при переходе от простых оксидов металлов к сложным.

Один из наиболее перспективных путей получения таких материалов состоит в использовании технологии создания нанореакторов при капельном введении раствора исходных солей в раствор-расплав полимерной матрицы [3,4]. В ходе синтеза получись наночастицы оксидов металлов, стабилизированные множеством слабых дисперсионных -СН2-СН2- групп. Ранее эта технология реализована на большом числе примеров стабилизации наночастиц металлов и их оксидов в матрице полиэтилена [5,6,7,8,9,10,11,12,13]. Однако, для повышения степени кристалличности, то есть увеличение степени катионного упорядочения и фазовой однородности, целесообразно, проводить высокотемпературную обработку, которая приводит к образованию сложных оксидов металлов, покрытых тонким слоем углерода [14].

В качестве матрицы целесообразно использовать стабильные и широкодоступные полимеры, такие как полиэтилен высокого давления (ПЭ), который имеет ряд преимуществ: легко смешивается как с органическими, так и с неорганическими наполнителями; относится к термопластичным полимерам; невысокая стоимость. Также способность полиэтилена стабилизировать наночастицы различного состава в течение длительного времени хорошо известна [15,16,17].

Таким образом, целью настоящего исследования служило разработка нового и усовершенствование известных методов получения наночастиц сложных оксидов с высокой степенью однородности фазового состава, сохранением исходного мольного соотношения металлов в составе, низкой степенью катионного разупорядочения и узким распределением частиц по размерам, а также определение влияния варьирования условий синтеза на основные физики-химические и электрохимические свойства полученных материалов.

Достижение постоянной цели осуществлялось путем последовательного решения следующих задач:

Часть 1:

1. Разработать методы и подобрать оптимальные условия синтеза

наноразмерных сложных оксидов с предельной степенью однородности фазового состава и низкой катионного разупорядочения, а также

контролируемым мольным соотношением металлов в составе, формой и распределением частиц по размерам.

1. Исследовать возможность получения различных многокомпонентных оксидов (с пр. гр. R-3m, Fd3m, C2/m) методом термодеструкции

металлсодержащих соединений в масле с последующей высокотемпературной обработкой, а также детально изучить процесс

фазовых превращений в ходе термической обработки.

1. Исследовать влияния условий синтеза (атмосфера и температура обработки, содержание углеводородов в реакторе, скорость нагрева и время выдержки) сложных оксидов на их основные физико-химические свойства.

4. Исследовать влияния методов получения сложных оксидов состава LiNixMnyCoi\_x\_y02-5 (0,3 < х < 0,6; 0,2 < у < 0,4) на их основные физико­химические свойства. Выявить отличительные особенности каждого из методов на параметры получаемых материалов.

Часть 2:

1. Провести подбор оптимального состава положительного электрода (катода) и условий заряда/разряда модельных литий-ионных ячеек.
2. Определить основные электрохимические характеристики (зарядная и разрядная емкости, циклируемость при различных нагрузках) наноразмерных сложных оксидов различных составов, полученных методом термодеструкции металлсодержащих соединений в масле.
3. Провести сравнительный анализ основных электрохимических характеристик сложных оксидов одинакового стехиометрического состава, полученных различными методами.
4. Исследовать возможность увеличения электрических характеристик катода на основе наноразмерных сложных оксидов состава

Lii+aNibMncCod02-5 (0 < а < 0,2, 0 < b < 0,6, 0 < с < 1,5, 0 < d < 0,9), покрытых различными углеродными оболочками, в том числе - графеноподобными.

**Научная новизна работы**

- Впервые методом термодеструкции смеси металлсодержащих соединений в раствор - расплаве полиэтилена в масле получены core/shell (ядро/оболочка) наночастицы сложных оксидов состава Lii+aNibMncCod02\_§ (0 < а < 0,2, 0 < b < 0,6, 0 < с < 1,5, 0 < d < 0,9), покрытых тонкой углеродной оболочкой. Получены многокомпонентные оксиды с контролируемым элементным и фазовым составом, обладающие низкой степенью катионной смешения ионов лития и переходных металлов, с узким распределением частиц по размерам и испытаны в качестве катодных материалов в ЛИА.

* Методами ТГА/ДСК совместно с РФА выявлены температурные области основных тепловых эффектов и фазовых переходов синтезированных объектов, при этом были подобраны оптимальные режимы термической обработки при различных условиях синтеза.
* Установлено влияние метода получения сложных оксидов состава LiNixMnyCoi.x.y02-5 (0,3 < х < 0,6; 0,2 < у < 0,4) и увеличения содержания никеля в их составе на степень однородности фазового состава, катионного разупорядочение и морфологию. Образцы, полученные методом ТМСС, обладают наилучшими значениями, при этом увеличение содержания никеля от 0,33 до 0,6 в составе сложных оксидов приводит к увеличению степени катионного смешения ионов металлов в структуре и значения емкости.
* Проведены исследования влияния толщины и природы углеродной оболочки сложных оксидов на основные электрохимические свойства электрода на его основе.

**Практическая значимость работы**

* Разработан двухстадийный метод и подобраны оптимальные условия синтеза для получения core/shell сложных оксидов состава Lii+aNibMncCod02-5 (0 < а < 0,2, 0 < b < 0,6, 0 < с < 1,5, 0 < d < 0,9), покрытых тонкой углеродной оболочкой, которые обладают конкурентоспособными электрохимическими характеристиками (разрядная емкость, скорость заряда, количество циклов). Такой метод в дальнейшем может быть применен в производстве, а материал использован для создания высокоемкостных литий-ионных аккумуляторов.
* Впервые предложена технология создания катода, состоящего только из core/shell наночастиц сложных оксидов с графеном, без использования дополнительных высокопроводящих добавок, нанесенных с помощью связующего на токоотвод.

**Основные положения, выносимые на защиту**

1. Результаты физико-химического исследования core/shell наночастиц сложных оксидов (LiMni 5Nio,504, Lii,2Nio,2Mno,4Coo,202), а также установления природы их оболочки. Результаты электрохимических испытаний полученных сложных оксидов в модельных ЛИА.
2. Результаты физико-химических исследований сложного оксида состава Lii>2Nio>2Mno,4Coo,202, полученного методом ТМСС при различных условия синтеза (содержание углеводородов в реакторе, температура и атмосфера отжига, скорость нагрева и время выдержки). Результаты электрохимических испытаний полученных сложных оксидов в модельных ЛИА.
3. Результаты сравнительного исследования физико-химических характеристик сложных оксидов состава LiNixMnyCoi\_x\_y02\_5 (0,3 < х < 0,6; 0,2 < у < 0 ,4), полученных различными методами, а также их связь с электрохимическими характеристиками.
4. Результаты исследования влияния поверхностной модификации core/shell наночастиц сложных оксидов графеном и его производными на основные физико-химические и электрохимические свойства.

**Личный вклад автора**

Вклад автора в диссертационную работу состоит в непосредственном участии в постановке целей и задач исследования, а также в синтезе образцов, исследовании их физико-химических свойств (самостоятельная съемка на приборах или с оператором прибора), сборке модельных литий- ионных ячеек и их испытании, в обработке и обобщении литературных данных и полученных результатов, формулировке выводов, подготовке научных публикаций и докладов на внутренних и международных конференциях. Представленные в работе результаты получены лично автором или при его непосредственном участии в период 2012-2016 гг.

В выполнении отдельных разделов работы принимали непосредственное участие студенты МИТХТ и РУДН Быстров А.А., Юрлова Е.В. и Швецов А.О., у которых автор являлся руководителем магистерских диссертаций.

**Апробация работы**

По материалам настоящей работы были представлены доклады на следующих Российских и Международных научных конференциях:

Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (Москва, 2013, 2014), Всероссийская молодежная научная конференция «Инновации в материаловедении» (Москва, 2013), Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики (Санкт- Петербург, 2013, 2015), XV научная конференция отдела полимеров и композиционных материалов (Москва, 2014), Nanolzrael (Tel Aviv, Israel, 2014), . V конференция молодых ученых по общей и неорганической химии ИОНХ РАН (Москва, 2015), Первая Российская конференция «Графен: молекула и 2Э-кристалл» (Новосибирск, 2015), 13-ое Совещание с международным участием «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» (Черноголовка, 2016), XIV Международная конференция "Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах” (Суздаль, 2016).

**Публикации по теме диссертации**

Результаты исследования отражены в 22 печатных работах, из которых 5 статей в ведущих рецензируемых российских и иностранных научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ, 1 Патент РФ на изобретение №2536649 (28.10.2013г. Россия, РСТ) и 16 тезисов докладов всероссийских и международных конференций.

**Объем и структура работы**

Диссертационная работа состоит из введения, а также двух частей,

каждая из которых содержит три главы (обзор литературы,

экспериментальная часть, основные результаты исследования и их

обсуждения), заключение и выводы, а также список цитируемой литературы, состоящей из 167 ссылок. Диссертационная работа изложена на 150 страницах машинописного текста, включая 60 рисунков и 11 таблиц.

Исследования выполнены в лаборатории ООО «АкКо Лаб» при полной финансовой поддержке.

Выводы по части 2

1. Проведено сравнительное исследование основных электрохимических свойств сложных оксидов (с кристаллическими структурами R-3m, Fd3m, C2/m) в качестве катодных материалов в модельных ЛИА.
2. Установлено, что углеродная оболочка на поверхности сложных

оксидов, полученных методами ЗГ и ТМСС, ускоряла процесс заряда

электрода до целевого напряжения, более чем в 1,6 раза, а также процесс

-131-

деградации структуры и ухудшение основных электрохимических характеристик при циклировании происходил значительно медленнее.

1. Методами ТМСС и ТФ с последующей термической обработкой синтезирован ряд сложных оксидов состава LiNixMnyCoi\_x\_y02-5 (0,3 < х < 0,6; 0,2 < у < 0,4). Установлено, что в зависимости от выбора метода и его условий сложные оксиды одного состава обладали различными электрохимическими свойствами. Наибольшая разрядная емкость наблюдалась у сложных оксидов состава LiNio^Miio^Coo^Cb, синтезированных методами ТМСС и ТФ, при плотностях тока (заряд - 1C, разряд - 0,5С) и составила 201 и 192 мА-ч/г соответственно, при этом падение емкости после 50-ти циклов составило 11 и 13 % соответственно.
2. Проведены исследования влияния добавления оксид графена, графена во время синтеза сложных оксидов методом ТМСС на основные физико-химические и электрохимические свойства электрода на его основе. Это решение может позволить изменить стандартную технологию изготовления катодов для ЛИА. Впервые предложена и осуществлена на практике технология создания катода, состоящего только из core/shell наночастиц сложных оксидов с графеном, без использования дополнительной высокопроводящей сажи, нанесенных с помощью связующего на металлический токоотвод. Полученный таким путём катод показал конкурентоспособные результаты (210 мА-ч/г при разрядной плотности тока С/5 в диапазоне напряжения 3,0 - 4,6 В) при работе в модельной сборке ЛИА.
3. Deng Н., Belharouak I. Effect of Cobalt Incorporation and Lithium Enrichment in Lithium Nickel Manganese Oxides. J. Electrochemical Society, 2010, 157, pp. 776-781.
4. Sun. Y., Yang Y. Synthesis and electrochemical characterization of LiNi0.5Mn1.504 by one-step precipitation method with ammonium carbonate as precipitating agent. J. Power Sources, 2010. 195, pp. 4322-4329.
5. Gubin S.P., Yurkov G.Yu., Kosobudsky I.D. Nanomaterials Based on Metal Containing Nanoparticles in Polyethylene and Other Carbon Chain Polymers. Int. J. Mater. Prod. Technol., 2005, V. 23. pp. 2-9.