

Научная статья
УДК 66.091:546.34'73:621.355
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.007

СИНТЕЗ КОБАЛЬТАТА ЛИТИЯ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА КОМБИНИРОВАННЫМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ С ТВЕРДОФАЗНЫМ ОКОНЧАНИЕМ БЕЗ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДЛИТЕЛЬНОЙ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКИ

Кирилл Александрович Кесарев¹, Роман Иванович Корнейков², Вадим Викторович Ефремов³

^{1,2,3}*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И.В. Тананаева
Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия*

¹*keskirill@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0002-0024-9282>*

²*r.korneikov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-9178-364X>*

³*v.efremov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-2407-7304>*

Аннотация

Синтезирован кобальтат лития (LiCoO_2) стехиометрического состава комбинированным золь-гель методом с твердофазным окончанием. Новизна работы заключается в том, что окисление кобальта ($\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$) проводится не длительной термообработкой или использованием дорогостоящих окислителей, а кислородом воздуха при барботации после осаждения гидроксида кобальта в среде гидроксида лития. На основании экспериментально полученных данных установлены оптимальные параметры синтеза и разработана принципиальная технологическая схема синтеза LiCoO_2 стехиометрического состава. Определены электрофизические свойства кобальтата лития (электронная, ионная проводимость) и физические свойства (размер частиц, удельная поверхность).

Ключевые слова:

кобальтат лития, термообработка, ионная проводимость, электронная проводимость, золь-гель и твердофазный методы, барботация, литийионные аккумуляторы

Благодарности:

статья выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук № FMEZ-2020-0015.

Финансирование:

государственное задание по теме НИР № FMEZ-2020-0015.

Для цитирования:

Кесарев, К. А., Корнейков Р. И., Ефремов В. В. Синтез кобальтата лития стехиометрического состава комбинированным золь-гель методом с твердофазным окончанием без использования длительной высокотемпературной обработки // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 5. С. 38–44. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.007.

Original article

SYNTHESIS OF LITHIUM COBALT OXIDE OF STOICHIOMETRIC COMPOSITION BY THE COMBINED SOL-GEL METHOD WITH SOLID STATE FINISHING WITHOUT USING LONG HIGH-TEMPERATURE TREATMENT

Kirill A. Kesarev¹, Roman I. Korneikov², Vadim V. Efremov³

^{1,2,3}*I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia*

¹*keskirill@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0002-0024-9282>*

²*r.korneikov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-9178-364X>*

³*v.efremov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-2407-7304>*

Abstract

Lithium cobaltate (LiCoO_2) of stoichiometric composition was synthesized by an improved sol-gel method combined with a solid-state method. Originality of this paper is that, cobalt oxidation is used not by long-term high temperature treatment, but by bubbling with air oxygen ($\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$) during sol-gel synthesis. A fundamental schematic diagram of the synthesis has been developed based on experimental results. The electrophysical properties of lithium cobaltate were determined (electronic ionic conductivity) and physical properties (particle size, specific surface area). The optimal synthesis parameters were established.

Keywords:

lithium cobaltate, heat treatment, ionic conductivity, electronic conductivity, sol-gel method, solid-state method, bubbling, lithium-ion batteries

Acknowledgment:

The article was supported by the federal budget on the topic of the state assignment of the Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials named after I.V. Tananaev of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences No. FMEZ-2020-0015.

Financing:

State assignment on the topic of research No. FMEZ-2020-0015.

For citation:

Kesarev K. A., Korneikov R. I., Efremov V. V. Synthesis of lithium cobalt oxide of stoichiometric composition by the combined sol-gel method with solid state finishing without using long high-temperature treatment // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 5. P. 38–44. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.007.

Введение

Литиевые источники тока используются практически во многих сферах — к примеру, медицина, электроника, космическая и военная техника [1], однако в некоторых отраслях — к примеру, производство и эксплуатация электромобилей — ограничена, так как запаса хода хватает на 200–300 км без подзарядки. В связи с чем проблема разработки литийионных аккумуляторов с более высокими характеристиками, такими как емкость, циклируемость, является актуальной на сегодняшний день. По данным Journal of Power Sources, наибольшее количество публикаций по литийионным аккумуляторам посвящено катодным материалам — 40 %, затем анодным — 21 %, прочие — 17 % [9]. Основные недостатки существующих катодных материалов — это низкая электронная и ионная проводимость, в связи с чем для повышения электрофизических характеристик применяются различные подходы: уменьшение размера частиц, допирование другими элементами и др.

В качестве катодного материала наиболее часто используется кобальтат лития, который на данный момент применяется в большинстве литийионных аккумуляторов. Он характеризуется достаточно высокой удельной емкостью 135–150 мА·ч/г при эксплуатации ЛИА в диапазоне напряжений 2,5–4,3 В, циклируемость 500–1000 циклов [2]. Структура гексагонального LiCoO_2 состоит из слоев CoO_2 , которые образованы связанными между собой октаэдрами CoO_6 и разделены слоями ионов лития с октаэдрической координацией [2].

В литературе приведено много работ по исследованию материалов на основе LiCoO_2 , полученного твердофазным и золь-гель методами, синтезом с применением механохимической обработки и синтезом в микроволновой печи и др. [2]. Большинство методик энергозатратны, например, термообработка при наиболее распространенном твердофазном синтезе длится порядка 24–48 часов [3], к тому же твердофазный метод не обеспечивает необходимой дисперсности, что ухудшает качество продукта.

Другие подходы, к примеру метод соосаждения [4], требуют применения органических кислот, органических растворителей, например, тетрагидрофурана. Золь-гель метод устраняет недостатки указанных подходов, в частности твердофазного метода, обеспечивает высокую дисперсность, однако все равно требует длительности температурной обработки для окисления кобальта порядка 7 часов при температуре 700 °С в воздушной атмосфере [5].

В связи с этим цель работы — это получение кобальтата лития стехиометрического состава более простым методом, чтобы исключить длительную высокотемпературную обработку, что, в свою очередь, позволит снизить энергозатраты и обеспечит более высокую дисперсность целевого продукта, а также поможет определить физические параметры и изучить электрофизические свойства синтезированных соединений.

Экспериментальная часть

Для синтеза целевых продуктов в работе использовались растворы заданной концентрации, приготовленные из реактивов $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ИМП), $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ марки «ч.д.а.» (ГОСТ 4525-77). К раствору

гидроксида лития, взятого в 10-кратном мольном избытке, вводили кобальтсодержащий раствор при интенсивном перемешивании, нагреве (температура 90 °С) и барботировании воздухом.

При барботировании происходит постепенное окисление кислородом воздуха [6] кобальта (+2) до кобальта (+3), тем самым формируется в данной среде $\text{Co}(\text{OH})_3$.

Гидроксид кобальта (III) подвергается частичной дегидратации при нагревании, и образуется прекурсор оксигидроксида кобальта CoOOH по уравнению



При взаимодействии амфотерного оксигидроксида кобальта с гидроксидом лития происходит замещение протонов гидроксидных групп на катионы Li^+ с образованием CoOOLi , однако полного замещения не происходит [7]. Поэтому после первой стадии синтеза осуществляли упаривание, прокаливание (при температуре 500 °С в течение 1,5 часов). В результате формируется целевой продукт — кобальтат лития стехиометрического состава. Но вместе целевым продуктом присутствует карбонат лития, образованный при карбонизации гидроксида лития при высоких температурах. Поэтому осуществляли отмывку от маточного электролита. В результате был получен монофазный кобальтат лития, что подтверждается данными рентгенофазового анализа (рис. 1), который выполнялся на дифрактометре Shimadzu (Япония) LabX XRD-6000 с $\text{CuK}\alpha$ -излучением и графитовым монохроматором, λ — длина волны монохроматического рентгеновского излучения 1,54 Å. Фазы идентифицировали по базе (база дифракционных данных PDF 4 + 2021).

Кроме того, данные РФА были подтверждены результатами химического анализа синтезированного материала; сам анализ осуществляли, используя масс-спектрометрическую систему с индуктивно-связанной плазмой с динамической реакционной системой ELAN 9000 DRC-е, а также плазменный эмиссионный спектрометр ICPS-9000: Li_2O — 15,24 %, Co_2O_3 — 84,72 %.

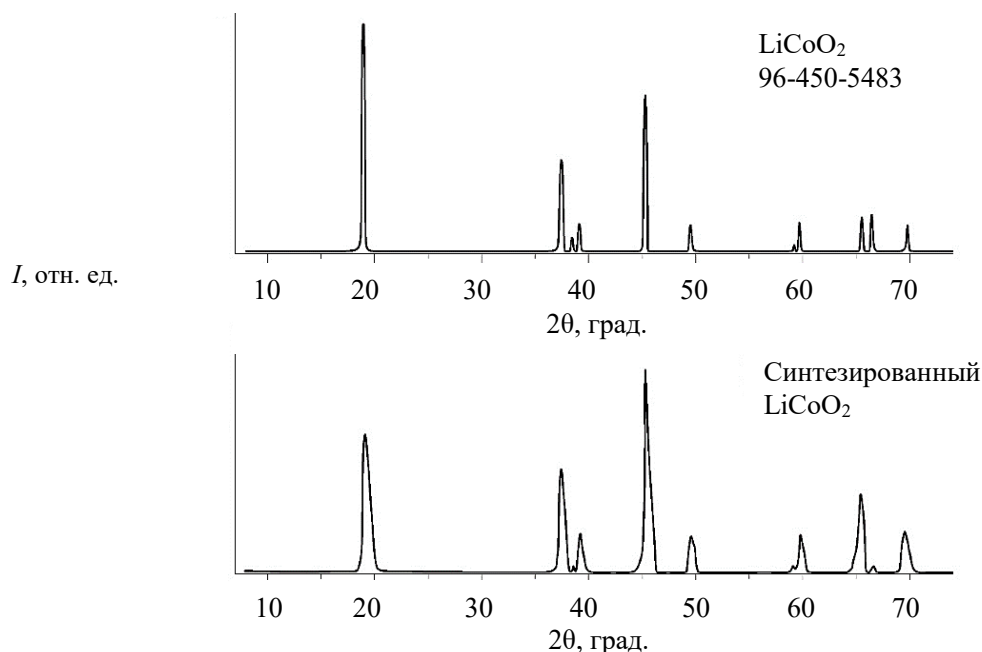


Рис. 1. Рентгенограмма LiCoO_2 стехиометрического состава

По экспериментально найденным результатам разработана принципиальная технологическая схема получения монофазного LiCoO_2 стехиометрического состава (рис. 2).

В работе определены и изучены физические параметры образцов кобальтата лития.

Для анализа микроструктуры частиц синтезированных порошков LiCoO_2 использовали сканирующий электронный микроскоп SEM LEO-420 (Carl Zeiss, Germany).

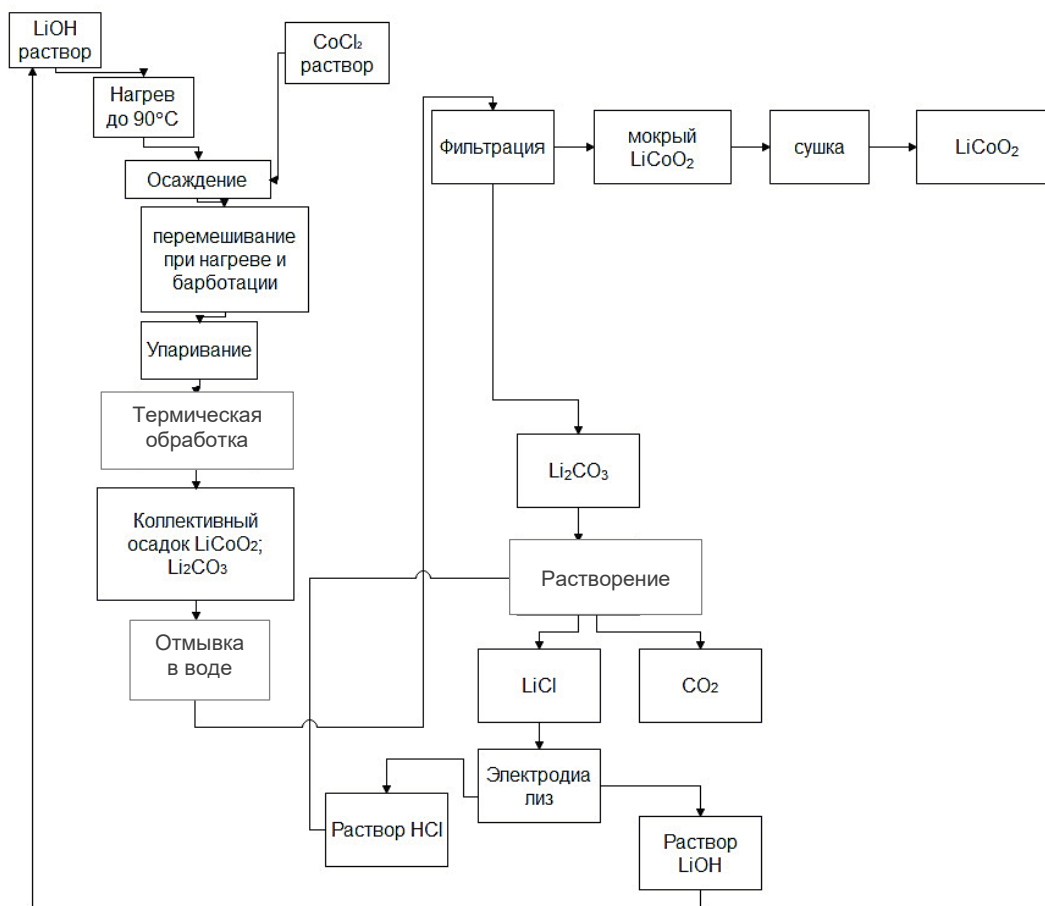


Рис. 2. Принципиальная технологическая схема получения монофазного кобальтата лития стехиометрического состава. Обработка в программе Wonder EdrawMax V. 12.0

Удельную поверхность (S , г/м²) измеряли методом Брунауэра — Эммета — Теллера (BET) по низкотемпературной адсорбции азота на электронном измерителе удельной поверхности TriStar II 3020 (Micromeritics, USA).

Средний размер частиц образцов, прокаленных при различной температуре, вычисляли по формуле Дебая — Шеррера в приближении, что частицы сферические:

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cdot \cos \Theta},$$

где d — средний размер кристаллов; k — безразмерный коэффициент формы частиц (постоянная Шеррера); λ — длина волны рентгеновского излучения; β — ширина рефлекса на полувысоте (в радианах); Θ — угол дифракции (брегговский угол).

Ширину рефлекса на полувысоте (в радианах) рассчитывали в программном обеспечении Shimadzu (Япония) LabX XRD-6000с. Для расчета размера частиц по формуле Дебая — Шеррера принимали $K = 0,9$, $\lambda = 0,154 \text{ \AA}$ (медный анод).

Для дальнейших электрофизических исследований из синтезированных порошков изготавливались таблетки с помощью прессформы и гидравлического пресса при давлении 1 т/см² и спекались при температуре 800 °С в течение 1 часа.

Электрофизические свойства исследовались импедансметром Solartron-1260 (AMETEK, Inc. (NYSE:AME), Solartron analytical, USA/UK) 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. Метод обработки данных позволяет исключать вклад поляризационных эффектов (образование двойного электрического слоя) в измеряемые параметры [8] и корректно рассчитать значения статической удельной проводимости исследуемого объекта.

Результаты и обсуждение

На рис. 4 представлены SEM-изображения кобальтата лития при разном увеличении, виден большой разброс частиц по размерам. По данным SEM-изображений можно предположить, что частицы имеют микронный диапазон порядка 1–30 мкм, однако рассчитанный размер частиц по формуле Дебая — Шеррера имеет нанометровый диапазон 50–600 нм. Данное расхождение происходит из-за того, что частицы образуют агломераты из более мелких частиц. Формула Дебая — Шеррера дает размер первичных кристаллитов, то есть размер блоков из которых состоит кристалл. Для установления истинных размеров необходим микроскоп с высокой разрешающей способностью.

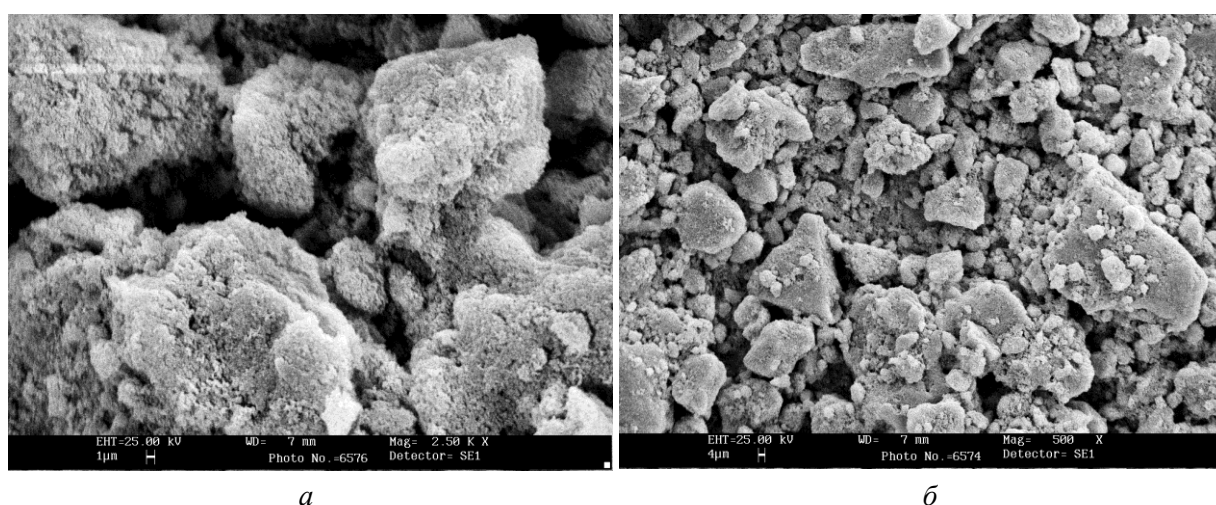


Рис. 4. SEM-изображения микроструктуры LiCoO₂, полученные при различном увеличении

С увеличением температуры уменьшается удельная поверхность и происходит укрупнение частиц. В табл. 1 представлены физические параметры образцов кобальтата лития, прокаленных при разных температурах.

Таблица 1

Физические характеристики образцов кобальтата лития

Номер образца	Термообработка, °С	Характеристика LiCoO ₂	
		удельная поверхность, м ² /г	средний размер частиц, нм
1	500	22,09	54
2	800	1,97	602

Электронная и ионная проводимость кобальтата лития (LiCoO₂)

При сравнении значений (табл. 2) видно, что собственная удельная ионная проводимость σ_{sv} LiCoO₂, прокаленного при температуре 500 °С, существенно выше (на два порядка), нежели LiCoO₂, прокаленного при температуре 800 °С. Таким образом, можно сделать вывод, что повышение температуры прокаливания оказывает существенное влияние на собственную ионную проводимость LiCoO₂ вследствие процессов перекристаллизации и увеличения среднего размера зерна. Температура

термообработки кобальтата лития практически не оказала никакого влияния на частотно-независимую проводимость σ_0 (табл. 2). Величину σ_0 мы связываем с электронной проводимостью, равные значения которой в пересчете на удельную закономерны, поскольку состав образцов LiCoO_2 одинаков (стехиометрический), а небольшое расхождение в величине σ_0 связано как с погрешностью приборов в проводимом эксперименте, так и с методикой обработки результатов измерений.

Таблица 2

Электрофизические характеристики образцов кобальтата лития,
полученные при комнатной температуре

Номер образца	R_0 , Ом	R_1 , Ом	R_2 , Ом	σ_0 , См/м	σ_{sv} , См/м	σ_{dl} , См/м
1	295	1900	3670	0,1	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$8,12 \cdot 10^{-3}$
2	190	142200	5430000	0,118	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$

Заключение

Синтезирован кобальтат лития (LiCoO_2) стехиометрического состава комбинированным золь-гель методом совместно с твердофазным окончанием. Определены оптимальные условия синтеза (окисление кобальта кислородом воздуха при барботировании суспензии, время температурной обработки — 1,5 часа, температура — 500 °С, отношение Li:Co — 10:1, параметры гидродинамической отмывки коллективного осадка (LiCoO_2 ; Li_2CO_3) в воде при соотношении жидкой и твердой фаз (Ж:Т = 100), способствующие получению высокодисперсного продукта.

Предлагаемый подход не только снижает энергозатраты при получении целевого материала без использования дорогостоящих окислителей, но и является малоотходным. Раствор карбоната лития, который образуется после отмывки кобальтата лития от маточного электролита, обрабатывается хлороводородной кислотой, раствор хлорида лития направляется на электродиализ, а полученные растворы гидроксида лития и хлороводородной кислоты могут использоваться повторно. Благодаря такому подходу длительная температурная обработка не требуется, окисление кобальта происходит до формирования прекурсора CoOOH .

На основании экспериментально полученных данных разработана принципиальная технологическая схема получения кобальтата лития стехиометрического состава с хорошо развитой удельной поверхностью.

Методом импеданс-спектроскопии были проведены электрофизические исследования LiCoO_2 . Обнаружено, что три механизма проводимости вносят свой вклад в электропроводность: частотно-независимый (электронная) σ_0 , собственная ионная проводимость σ_{sv} и ионный транспорт на границе электрод — ионный проводник σ_{dl} .

Определены значения удельных частотно-независимой и собственной ионной проводимости LiCoO_2 . Установлено, что повышение температуры прокаливания исходного образца уменьшает величину собственной ионной проводимости кобальтата лития, при этом значения электронной проводимости не меняются.

Список источников

1. Перспективные электродные материалы литиевых источников тока / И. А. Пуцылов [и др.]. М.: Спутник+, 2015. 88 с.
2. Махонина Е. В., Первов В. С., Дубасова В. С. Оксидные материалы положительного электрода литийионных аккумуляторов // Успехи химии. 2004. Т. 73, № 10. С. 1075–1087.
3. Solid state synthesis of ultrafine- LiCoO_2 by enhanced thermal decomposition of carbonate precursors followed by double-calcining / Y. Xuanye [et al.] // Solid State Ionics. 2016. Vol. 289. P. 159–167.
4. Lala S. M., Montoro L. A., Rosolen J. M. LiCoO_2 submicrons particles obtained from micro-precipitation in molten stearic acid // J. Power Sources. 2003. No. 1. P. 118–124.
5. Aziz N. A., Abdullah T. K., Mohamad A. A. Synthesis of LiCoO_2 prepared by sol-gel method // Procedia Chemistry. 2016. Vol. 19. P. 861–864.

6. Дзудцова Д. Д., Бестаева Л. Б. Окислительно-восстановительные реакции. М.: Дрофа, 2005. 318 с.
7. Трапезникова Е. С., Корнейков Р. И. Синтез кобальтата лития как катодного материала для литийионных аккумуляторов // Труды Кольского научного центра РАН. 2019. Т. 10, № 1 (3). С. 383–388.
8. Tsai Y. T., Whitmore D. H. Nonlinear least-squares analyses of complex impedance and admittance data for solid electrolytes // Solid State Ionics. 1982. Vol. 7, No. 2. P. 129–139.
9. Тарнопольский В. А. Некоторые тенденции усовершенствования катодных материалов для литийионных аккумуляторов // Электрохимическая энергетика. 2008. Т. 8, № 1. С. 3–11.

References

1. Putsylov I. A., Smirnov K. S., Egorov A. M., Smirnov S. E. *Perspektivnye elektrodnye materialy litievykh istochnikov toka* [Promising electrode materials lithium power sources]. Moscow, Izdatel'stvo Sputnik+, 2015. 88 p.
2. Mahonina E. V., Pervov V. C., Dubacova V. C. Oksidnye materialy polozhitel'nogo elektroda litij-ionnykh akkumulyatorov [Oxide materials of the positive electrode of lithium-ion batteries]. *Uspekhi himii* [Advances in chemistry], 2004, Vol. 73, No. 10, pp. 1075–1087. (In Russ.).
3. Xuanye Y., Hongge Y., Jihua C., Mao H., Feng X., Zhengfu Z., Hongmei X. Solid State synthesis of ultrafine-LiCoO₂ by enhanced thermal decomposition of carbonate precursors followed by double-calcining. *Solid State Ionics*, 2006, Vol. 289, pp. 159–167.
4. Lala S. M., Montoro L. A., Rosolen J. M. LiCoO₂ submicrons particles obtained from micro-precipitation in molten stearic acid. *Journal of Power Sources*, 2003, Vol. 124, pp. 118–123.
5. Aziz N. A., Abdullah T. K., Mohamad A. A. Synthesis of LiCoO₂ prepared by sol-gel method. *Procedia Chemistry*, 2016, Vol. 19, pp. 861–864.
6. Dzudcova D. D., Bestaeva L. B. *Okislitel'no-vosstanovitel'nye reakcii* [Redox reactions]. Moscow, Drofa, 2005, 318 p.
7. Trapeznikova E. S., Korneikov R. I. Sintez kobal'tata litiya kak katodnogo materiala dlya litij-ionnykh akkumulyatorov [Synthesis of lithium cobalt oxide as a cathode material for lithium-ion batteries]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo centra RAN* [Transactions of the Kola Science Centre], 2019, Vol. 10, No. 1, pp. 383–388. (In Russ.).
8. Tsai Y. T., Whitmore D. H. Nonlinear least-squares analyses of complex impedance and admittance data for solid electrolytes. *Solid state Ionics*, 1982, Vol. 7, No. 2, pp. 129–139.
9. Tarnopolskiy V. A. Nekotorye tendencii usovershenstvovaniya katodnykh materialov dlya litij ionnykh akkumulyatorov [Some trends in the improvement of cathode materials for lithium-ion batteries]. *Elektrohimicheskaya energetika* [Electrochemical energy], 2008, Vol. 8, No. 1, pp. 3–11. (In Russ.).

Информация об авторах

К. А. Кесарев — инженер-исследователь;
Р. И. Корнейков — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;
В. В. Ефремов — кандидат технических наук, старший научный сотрудник.

Information about the authors

K. A. Kesarev — Research Engineer;
R. I. Korneikov — PhD (Engineering), Senior Researcher;
V. V. Efremov — PhD (Engineering), Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 14.02.2023; одобрена после рецензирования 03.04.2023; принята к публикации 10.04.2023.
The article was submitted 14.02.2023; approved after reviewing 03.04.2023; accepted for publication 10.04.2023.