

ОБРАЗОВАНИЕ СЛОИСТЫХ LiMeO_2 И ШПИНЕЛЬНЫХ LiMe_2O_4 ФАЗ В СИСТЕМЕ Li - Mn - Co - O

Шнак А.Е.

Национальный технический университет Украины "Киевский Политехнический институт"
reiter@xtf.ntu-kpi.kiev.ua.

Смешанные оксиды лития-кобальта LiCoO_2 и лития-марганца LiMn_2O_4 находят применение в качестве активных материалов положительного электрода литий-ионного аккумулятора. Оксид LiCoO_2 имеет лучшие характеристики, однако кобальт дорогой, а его соединения канцерогенны. Оксид LiMn_2O_4 со структурой шпинели нестабилен при длительной работе, особенно при повышенной температуре. Поэтому во всём мире ведутся исследования по двум направлениям: 1) замена Co (хотя бы частичная) на атомы других металлов в слоистой структуре LiCoO_2 ; 2) стабилизация шпинельной структуры LiMn_2O_4 замещением части атомов Mn на атомы других металлов.

Целью данной работы было установление области термодинамической стабильности структур LiCoO_2 и LiMn_2O_4 при частичном замещении кобальта на марганец и наоборот. Для этого был изучен состав фаз, образующихся в оксидной системе Li - Mn - Co в двух сечениях: $\text{LiMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ (Li : Me = 1:1, Me = Co + Mn) и $\text{LiMn}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$ (Li : Me = 1 : 2). Синтез проводился путём совместного разложения смеси соответствующих нитратов. Согласно данным рентгенофазового анализа, система $\text{LiMn}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_n$ при $2 \geq x > 1$ является монофазной со структурой шпинели. При $1 \geq x \geq 0$ в результате прохождения процесса по схеме

$\text{LiMn}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_n \rightarrow 3\text{LiMn}_a\text{Co}_{1-a}\text{O}_2 + \text{Co}_b\text{Mn}_{3-b}\text{O}_4$ данная система является двухфазной и состоит из смешанного оксида $\text{Co}_b\text{Mn}_{3-b}\text{O}_4$ со шпинельной структурой и соединения $\text{LiMn}_a\text{Co}_{1-a}\text{O}_2$ с типом структуры $\alpha\text{-NaFeO}_2$. Вычислены параметры решётки шпинелей в области гомогенности при $2 \geq x > 1$, причём отмечено, что при введении кобальта в структуру LiMn_2O_4 параметр решётки уменьшается от 8,2046 Å до 8,1015 Å, и наблюдается его линейная зависимость от количества введённого кобальта. Для системы $\text{LiMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_n$ при $0,25 > x \geq 0$ показано существование одной фазы состава $\text{LiMn}_a\text{Co}_{1-a}\text{O}_2$ со структурой LiCoO_2 . При увеличении содержания марганца в системе (при $0,6 \geq x \geq 0,3$) происходит процесс

$\text{LiMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_n \rightarrow x \text{LiMn}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}_2 + y \text{LiMn}_{1,05}\text{Co}_{0,95}\text{O}_4 + y \text{Li}_2\text{MnO}_3$, и она содержит три фазы: вышеупомянутого $\text{LiMn}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}_2$, насыщенной кобальтом литий-марганцевой шпинели приблизительного состава $\text{LiMn}_{1,05 \pm 0,05}\text{Co}_{0,95 \pm 0,05}\text{O}_4$, а также моноклинного Li_2MnO_3 . В данном интервале x состав всех трёх фаз одинаков, о чём свидетельствует приблизительно постоянное значение параметра решётки литий-марганцевой шпинели, равное 8,064 Å. В случае дальнейшего увеличения содержания марганца (при $1 \geq x \geq 0,7$) фаза $\text{LiMn}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}_2$ отсутствует, и, согласно схеме $\text{LiMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_n \rightarrow y\text{LiMn}_a\text{Co}_{2-a}\text{O}_4 + y\text{Li}_2\text{MnO}_3$, система становится двухфазной, состоящей из шпинели $\text{LiMn}_a\text{Co}_{2-a}\text{O}_4$ и Li_2MnO_3 .

В настоящее время проводится исследование электрохимических свойств смешанных оксидов системы Li - Mn - Co в областях гомогенности $\text{LiMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ и $\text{LiMn}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$ с целью их использования в химических источниках тока.