

УДК 541.13; 546.06

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ, ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛИТИРОВАННЫХ ОКСИДОВ КОБАЛЬТА

В.С.Колосницын, Е.В.Карасева, Н.А.Аmineва, В.Н.Даниленко\*

*Институт органической химии Уфимского научного центра РАН, Россия*

*\* Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа, Россия*

Поступила в редакцию 17.01.2001 г.

Изучены процессы термодеструкции ацетатов лития, кобальта и их смесей. Методами ИК-спектроскопии и термогравиметрического анализа установлено, что на начальной стадии нагрева смесей ацетатов лития и кобальта происходит образование двойных солей и лишь затем осуществляется их термодеструкция. Комплексонометрическим и йодометрическим титрованием изучено изменение окислительно-восстановительного состояния кобальта в процессе термодеструкции и установлено, что с ростом температуры синтеза степень окисления кобальта уменьшается. Методами рентгенофазового анализа, электронной сканирующей микроскопии и хронопотенциометрии исследованы структура, фазовый состав и электрохимические свойства полученных материалов. Показано, что образование сложных оксидов кобальта начинается при достаточно низких температурах (350°C). Однако электрохимическая емкость этих продуктов невелика, что объясняется низкой степенью кристалличности. Максимальной электрохимической емкостью обладают продукты, полученные при 750°C.

The processes of thermodestruction of lithium and cobalt oxides and their mixtures have been studied. The studies using the IR-spectroscopy as well thermogravimetric analysis showed, that during the initial stage of heating the mixtures of lithium and cobalt acetates the double salts form, and only then their thermodestruction proceeds. Using the methods of complexometric and iodometric titration the change of oxidative - reductive state of cobalt during the thermodestruction process has been studied, it has been found, that the increase in synthesis temperature leads to the decrease in the oxidation degree of cobalt. The phase composition as well electrochemical properties of materials obtained have been studied using the methods of X-ray phase analysis, scanning electron microscope and chronopotentiometry. It was shown, that the formation of complex cobalt oxides starts at enough low temperatures (350°C). But electrochemical capacity of these products is not high due to a low degree of crystallinity. Products obtained at 750°C possess the highest electrochemical capacity.

### ВВЕДЕНИЕ

Литированные оксиды переходных металлов получили широкое распространение в качестве катодных деполяризаторов литий-ионных аккумуляторов [1, 2]. Их свойства определяются не только составом, но и способами получения. Наибольшее распространение получили твердофазный [3, 4] и золь-гель методы синтеза сложных оксидов [5, 6].

Для достижения наибольшей электрохимической эффективности сложные оксиды должны обладать хорошо выраженной кристаллической структурой с размером частиц 50-200 нм. Твердофазный синтез не позволяет получать мелкодисперсные материалы из-за их рекристаллизации, происходящей в результате длительного воздействия высокой температуры. Перспективным в этом отношении является золь-гель метод, дающий возможность синтезировать материалы с требуемыми свойствами при более низкой температуре и меньшем времени синтеза. При получении сложных оксидов золь-гель методом в качестве реакционной системы используют растворы солей металлов карбоновых кислот (чаще всего ацетатов) в многоатомных спиртах. Гели получают путем поликонденсации многоатомных спиртов с многоосновными кислотами. Сложные оксиды образуются в процессе термодеструкции полученных гелей. При этом можно ожидать, что свойства синтезированных соединений будут определяться условиями термодеструкции (температурой и временем). Из-за противоречивости

результатов исследований различных авторов трудно в полной мере судить о наиболее оптимальных условиях получения сложных оксидов.

Целью настоящей работы было изучение механизмов термодеструкции ацетатов лития, кобальта и их смесей, так как они наиболее часто используются в качестве исходных соединений при получении сложных оксидов золь-гель методом, и выявление факторов, определяющих электрохимические и физико-химические свойства образующихся материалов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов для синтеза сложных оксидов использовали  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{LiCH}_2\text{COO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Термогравиметрические исследования выполняли на Q-дериватографе системы F.Paulik, J.Paulik, L.Erdey венгерской фирмы "MOM". Величина навески – 0,2 г, скорость подъема температуры – 5°C/мин, тигель открытый, корундовый.

Энергию активации рассчитывали методом, предложенным авторами работы [7].

ИК-спектры были получены на приборе «SPECORD M-80» в вазелиновом масле в области 4000 – 400  $\text{cm}^{-1}$ .

Для установления изменения окислительно-восстановительного состояния кобальта в процессе термодеструкции проводили химический анализ полученных образцов. Содержание двухвалентных и

трехвалентных ионов определяли методами комплексонометрического [8] и йодометрического титрования [9] соответственно. Концентрацию лития определяли методом пламенной фотометрии на пламенном анализаторе жидкости ПАЖ-2.

Электрическую проводимость порошкообразных образцов измеряли двухэлектродным методом при давлении  $1000 \text{ кг/см}^2$  с помощью автоматического моста переменного тока Е7-8 на частоте 1 кГц.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3М при  $U = 40 \text{ кВ}$ ,  $I = 20 \text{ мА}$ ,  $\text{Cu-K}\alpha$ -излучение.

Структурные исследования осуществляли на сканирующем электронном микроскопе GSM-840.

Для проведения электрохимических исследований использовали двухэлектродную ячейку. Анодом служила фольга из металлического лития. Катод включал в свой состав 80% деполяризатора, 9% ацетиленовой сажи, 1% графита и 10% связующей композиции. Толщина катода составляла 150-200 мкм. Электролитом служил 1М раствор  $\text{LiClO}_4$  в сульфолане.

Хронопотенциограммы при анодной и катодной поляризации снимали с помощью компьютерного потенциостата собственной разработки.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для обоснования температурного режима синтеза были проведены термогравиметрические исследования как исходных ацетатов лития и кобальта, так и их эквимольарной смеси. Полученные термограммы представлены на рис.1.

Установлено, что на первой стадии термодеструкции происходит отщепление кристаллогидратной воды. Разложение ацетатного аниона соли кобальта осуществляется в две стадии. Термогравиметрические исследования соединений, образование которых возможно при термодеструкции исследованных солей (карбонатов, формиатов), позволило предположить в качестве промежуточных продуктов формиаты. Термолиз формиатов приводит к образованию оксида трехвалентного кобальта.

При термодеструкции ацетата лития в качестве промежуточного продукта образуется карбонат.

Анализ результатов термогравиметрических исследований показывает, что механизм термодеструкции индивидуальных солей и их эквимольарной смеси различен. Это хорошо видно из представленных термограмм. Хотя кривые потери массы (TG) и дифференциального термического анализа (DTA) имеют схожую форму, однако и температурные интервалы, и энергии активации процессов разложения ацетат-иона индивидуальных веществ и их эквимольарной смеси различны.

Авторы предположили, что причиной этого является образование двойных солей. Двойные соли могут образовываться как в результате протекания механохимических реакций при получении смесей солей, так и при взаимодействии в расплавах кристал-

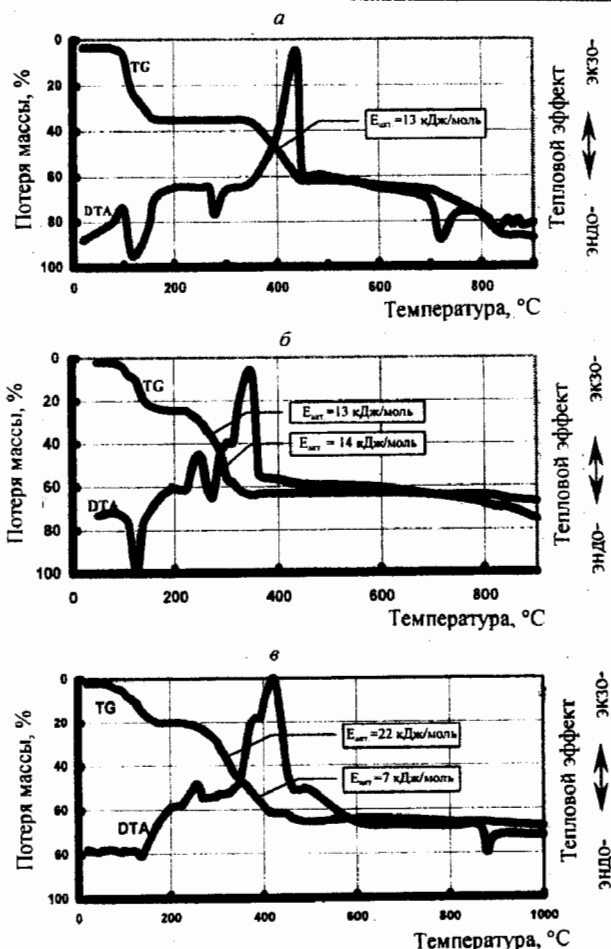


Рис. 1. Термограммы дигидрата ацетата лития ( $\text{LiCH}_3\text{COO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) (а); тетрагидрата ацетата кобальта ( $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) (б) и их эквимольарной смеси, полученной механическим смешением (в);  $\text{LiCH}_3\text{COO}\cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O} = 1:1$

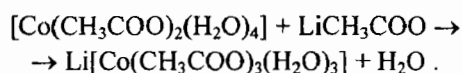
логидратов. Образование двойных солей ацетатами щелочных элементов и переходных металлов изучено в нескольких работах. Авторами работы [10] установлено, что в процессе сокристаллизации ацетатов щелочных элементов с ацетатами d-элементов образуются продукты состава  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 2\text{KCH}_3\text{COO}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{KCH}_3\text{COO}\cdot \text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , в которых образование ацидокомплексов ионами d-элементов происходит в условиях дефицита воды. В работе [11] методом электронной спектроскопии изучены межионные взаимодействия в водных растворах  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiCH}_3\text{COO}$  и  $\text{LiHCOO}$ , содержащих постоянные концентрации солей  $\text{Co}(\text{II})$  и  $\text{Ni}(\text{II})$  с тем же анионом, что и соль лития. Было показано, что анионы  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  и  $\text{HCOO}^-$  замещают молекулы воды, расположенные во внутренней координационной сфере переходного металла, тогда как анионы  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , как правило, располагаются во второй координационной сфере  $\text{M}^{2+}$ .

Для подтверждения образования двойных солей были проведены ИК-спектроскопические исследования как исходных кристаллогидратов ацетатов лития и кобальта, так и продуктов, полученных простым механическим смешением и сокристаллизацией

из водных растворов эквимольных количеств ацетатов лития и кобальта. Отнесение полос ИК-спектров проведено в соответствии с работами [12, 13].

Как видно из табл.1, в спектре кристаллогидрата ацетата лития в области валентных колебаний ОН-группы воды наблюдаются три полосы средней интенсивности с максимумами при 3464, 3336 и 3144 см<sup>-1</sup>. Это отражает, по-видимому, наличие нескольких типов различно связанных с литием молекул воды. Полосы 3336 и 3144 см<sup>-1</sup> могут быть отнесены к валентным симметричным и асимметричным колебаниям ОН-групп воды соответственно. Полоса 3464 см<sup>-1</sup>, по мнению авторов [13], может быть обусловлена поглощением адсорбированной воды. В спектре ацетата кобальта наблюдается лишь одна полоса, относящаяся к валентным колебаниям гидроксильных групп, с максимумом при 3336 см<sup>-1</sup>.

Сопоставление спектров смесей, полученных механическим смешением и совместной кристаллизацией, со спектрами исходных веществ позволяет отметить, что в области валентных колебаний ОН-групп воды наблюдается по две полосы. В спектре смеси, полученной механическим смешением, максимумы полос наблюдаются при 3328 и 3152 см<sup>-1</sup>. В спектре продукта сокристаллизации полосы соответствуют 3496 и 3136 см<sup>-1</sup>. Это позволяет предположить, что формирование ацетатных комплексов кобальта происходит в обоих случаях за счет вытеснения координированных молекул воды в присутствии избытка ацетатных ионов по уравнению



Последнее предположение подтверждается положением полосы асимметричного валентного колебания COO<sup>-</sup>-группы. У ацетата лития наблюдается широкая полоса со сложной структурой в области 1600-1590 см<sup>-1</sup>, у ацетата кобальта происходит некоторое смещение этой полосы в область 1588-1536 см<sup>-1</sup>. Спектр механической смеси имеет две сильные полосы – 1596 и 1552 см<sup>-1</sup>. В спектре продукта сокристаллизации наблюдается одна сильная полоса, имеющая несколько расщеплений, при 1576-1530 см<sup>-1</sup>.

Смещение полосы асимметричного валентного колебания карбоксильной группы в низкочастотную область, по данным [12], соответствует упрочнению связи металл-ацетат, что и наблюдается при замене молекул воды на ацетатные группы. Однако процесс образования водно-ацетатных комплексов для механической смеси протекает в меньшей степени, нежели в продукте, полученном сокристаллизацией.

Различия в положении полос, относящихся к колебаниям гидроксильной и карбоксильной групп (см. табл.1), позволяют заключить, что, как при механохимическом взаимодействии, так и при сокристаллизации из растворов, действительно происходит образование двойных солей.

Таким образом, ИК-спектроскопические и термогравиметрические исследования показали, что на начальной стадии нагрева происходит образование двойных солей ацетатов лития и кобальта, и лишь затем осуществляется их термодеструкция.

Для выяснения влияния температуры на процесс синтеза термообработку смесей ацетатов проводили при трех различных температурах как в открытых, так и закрытых тиглях. Схема синтеза сложных оксидов представлена на рис.2.

Таблица 1

Основные полосы поглощения, наблюдаемые в ИК-спектрах ацетатов кобальта и лития и их смесей, см<sup>-1</sup>

Вид колебаний	Вещество			
	LiCH <sub>3</sub> COO·2H <sub>2</sub> O	Co(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	Co(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O : LiCH <sub>3</sub> COO·2H <sub>2</sub> O = 1:1, получено механическим смешением	Co(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O : LiCH <sub>3</sub> COO·2H <sub>2</sub> O = 1:1, получено сокристаллизацией из воды
ν(OH)	3464, 3336, 3144	3336	3328, 3152	3496, 3136
ν(C-H)	2928, 2856,	2920, 2856	2960, 2920, 2856,	2960, 2920, 2856,
δ(OH)	1710	1704	1704	
ν <sub>ас</sub> (COO)	1696, 1648, 1616, 1592	1588, 1556, 1536	1596, 1552	1576 о с
ν <sub>с</sub> (COO)	1440 с	1448, 1392	1456, 1392	1448, 1420, 1376
δ(CH <sub>3</sub> )	1350 сл	1328 с	1328	1340
ρ(CH <sub>3</sub> )	1052, 1024	1028 с	1028 ср	1050, 1028
δ(CC)	940			950 сл
δ(OCO)	680	684 с	680 с	676 с
π(COO)	624	624	624	628

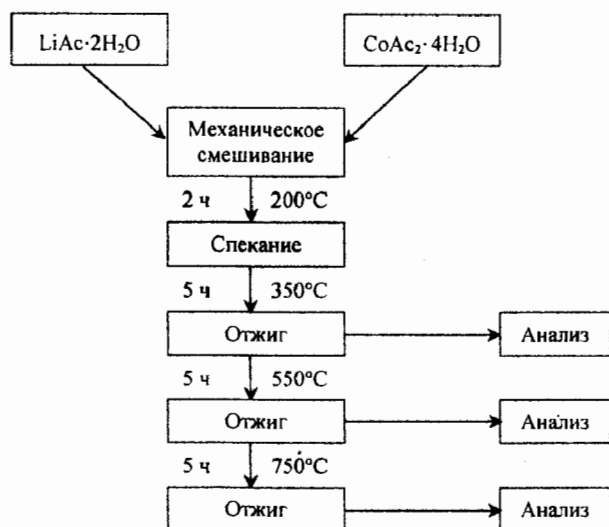


Рис. 2. Схема синтеза сложных оксидов кобальта

Состав полученных продуктов представлен в табл. 2. Было обнаружено, что общее содержание кобальта с ростом температуры прокаливания образцов уменьшается, и происходит увеличение содержания двухвалентных ионов. Возможно, это связано с тем, что при повышении температуры происходит разложение соединений, в которых кобальт присутствует в высшей степени окисления +4. Известно, что оксид Co(IV) и большинство соединений четырехвалентного кобальта малоустойчивы и при прокаливании переходят в его монооксид [14].

Таблица 2

Зависимость состава и электропроводности литированных оксидов кобальта от температуры синтеза

Температура синтеза, °С	Состав литированных оксидов кобальта	Электропроводность $\text{LiCoO}_x$ , $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$
350	$\text{LiCo}^{\text{II}}_{0,18}\text{Co}^{\text{III}}_{1,04}\text{O}_{2,24}$	$5,4 \cdot 10^{-2}$
550	$\text{LiCo}^{\text{II}}_{0,83}\text{Co}^{\text{III}}_{0,36}\text{O}_{1,87}$	$2,5 \cdot 10^{-1}$
750	$\text{LiCo}^{\text{II}}_{1,1}\text{Co}^{\text{III}}_{0,04}\text{O}_{1,66}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$

С ростом температуры синтеза происходит изменение величины электропроводности образующихся материалов (см. табл. 2). Максимальной проводимостью обладают соединения, синтезированные при 550°C.

Полученные авторами рентгенограммы подобны описанным в работе [15]. Как показали рентгенографические исследования (рис.3), образование литированных оксидов кобальта начинается при достаточно низких температурах (350°C). Однако при этих условиях образуются плохо сформированные кри-

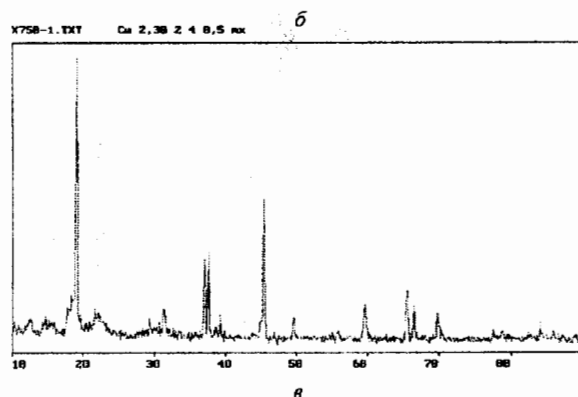
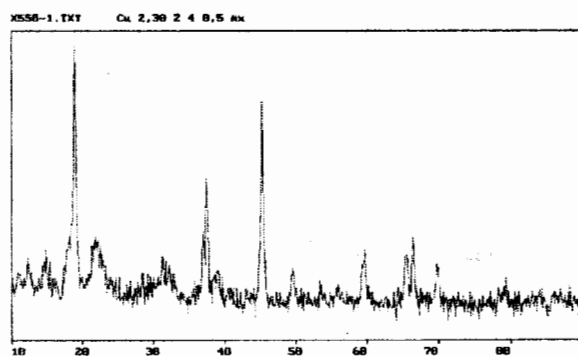
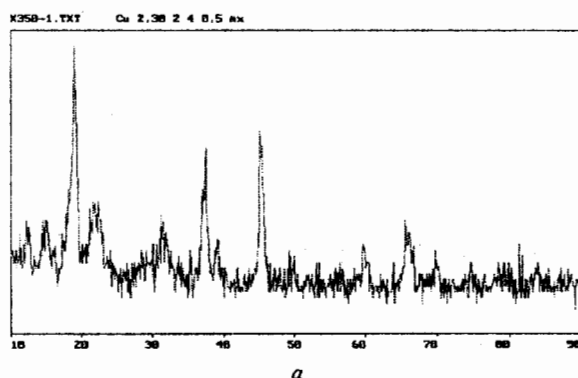
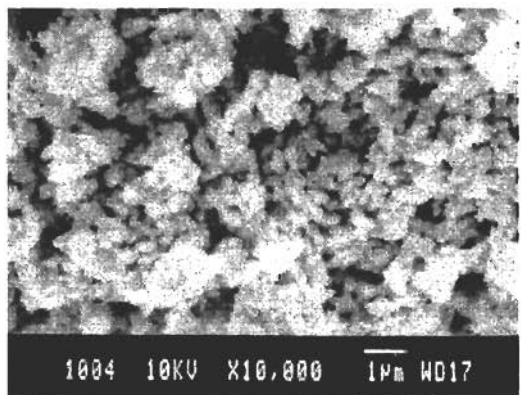


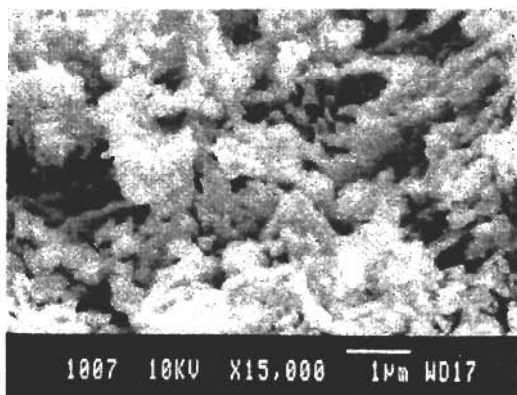
Рис. 3. Рентгенограммы литированных оксидов кобальта, синтезированных при: а – 350°C; б – 550°C; в – 750°C

сталлические структуры. По мере увеличения температуры термообработки степень кристалличности образцов возрастает, о чем свидетельствуют сужение наблюдаемых полос и снижение фоновой линии.

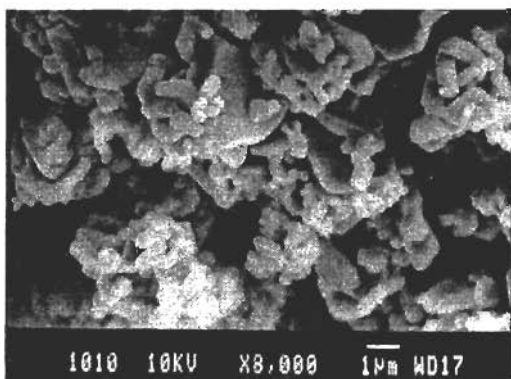
Исследование структуры сложных оксидов методом электронной сканирующей микроскопии (рис.4) также показало, что по мере увеличения температуры синтеза происходит увеличение размеров частиц. Размер частиц продуктов, полученных при 350°C, составил несколько сотен нанометров, а при 750°C – несколько микрон. Формирование четко



a



b



в

Рис. 4. Микрофотографии литированных оксидов кобальта, полученных при: а – 350°C; б – 550°C; в – 750°C

выраженной кристаллической структуры происходит лишь при температуре 700-750°C.

Таким образом, исследование фазового состава сложных оксидов методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии показало, что по мере увеличения температуры синтеза происходят уменьшение степени аморфности, увеличение кристалличности и размера частиц.

Циклические хронопотенциограммы литированных оксидов кобальта, синтезированных при различных температурах, представлены на рис. 5.

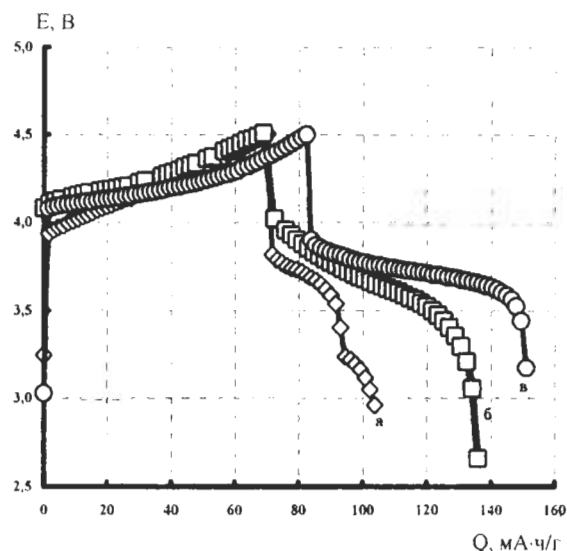


Рис. 5. Циклические хронопотенциограммы 1-го цикла литированных оксидов кобальта, синтезированных при: а – 350°C; б – 550°C; в – 750°C

Видно, что по мере увеличения температуры синтеза удельная разрядная емкость увеличивается. Так, для первого цикла она составила 50, 70 и 90 мА·ч/г для оксидов, полученных при 350, 550 и 750°C соответственно (меньшие значения величин электрохимической емкости по сравнению с литературными данными обусловлены более высокими плотностями поляризующего тока ( $1 \text{ mA/cm}^2$ )). По мере циклирования происходит увеличение разрядной емкости. С ростом температуры синтеза электрохимическая емкость и эффективность циклирования полученных соединений увеличиваются. Экспериментальные исследования показывают, что большее влияние на энергоемкость полученных материалов оказывает степень их кристалличности, нежели размеры частиц.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что в процессе термодеструкции смесей ацетатов кобальта и лития первоначально происходит образование двойных солей. Формирование литированных оксидов кобальта начинается при достаточно низких температурах (350°C). Однако электрохимическая емкость этих продуктов невелика вследствие низкой степени кристалличности. Наивысшей энергоемкостью обладают продукты, полученные при 750°C.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Moshtev R., Johnson B. // J. Power Sources 2000. V.91. P.86.
2. Tobishima Shin-ichi, Takei Koji, Sakurai Yoji, Yamaki Jun-ichi // J. Power Sources. 2000. V.90. P.188.

Влияние условий синтеза на электрохимические, электрофизические и структурные характеристики литированных оксидов кобальта

---

3. *Yoshio M. et al.* // *J. Power Sources*. 1998. V.74. P.46.
4. *Obrovac M.N., Mao O., Dahn J.R.* // *Solid State Ionics*. 1998. V.112. P.9.
5. *Peng Z.S., Wan C.R., Jiang C.Y.* // *J. Power Sources*. 1998. V.72. P.215.
6. *Chang Chun-Cheh, Kumta Prashant N.* // *J. Power Sources*. 1998. V.75. P.44.
7. *Пилюян Г.О., Новикова О.С.* // *Журн. неорган. химии*. 1967. Т.12. С.602.
8. *Пришибил Р.* Комплексоны в химическом анализе. М.: Иностран. лит., 1955. С.61.
9. *Крешков А.П., Ярославцев А.А.* Курс аналитической химии. Количественный анализ. М.: Химия, 1982. С.145.
10. *Борина А.Ф. и др.* // *Журн. неорган. химии*. 1990. Т.35. С.2668.
11. *Борина А.Ф.* // *Журн. неорган. химии*. 1990. Т.35. С.718.
12. *Накамота К.* Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966. С.268.
13. *Макадун В.Н., Щегров Л.Н.* // *Успехи химии*. 1972. Т.16. С.1937.
14. *Реми Г.* Курс неорганической химии. М.: Мир, 1974. Т.2. С.289.
15. *Kumtaac P.N. et al.* // *J. Power Sources*. 1998. V.72. P.91.