

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
"КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"**

На правах рукопису

Шпак Арсеній Євгенович

УДК [546.71'34+546.74'71'34+546.73'71'34]-31:546.02

**ФАЗОВИЙ СКЛАД ОКСИДІВ СИСТЕМ Li – Mn – Co ТА
Li – Mn – Ni І ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ СТРУКТУРНИХ ТА
ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ**

Спеціальність 02.00.01 – неорганічна хімія

Дисертація на здобуття вченого ступеня
кандидата хімічних наук

Науковий керівник:
Андрійко Олександр Опанасович
доктор хімічних наук, професор

Київ – 2016

ЗМІСТ

ВСТУП	4
РОЗДІЛ 1. СИНТЕЗ, СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ ЛІТІЙВМІСНИХ ОКСИДНИХ МАТЕРІАЛІВ (ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ)	9
1.1. Структура шпінелі LiMn_2O_4	9
1.2. Система $\text{Li} - \text{Mn} - \text{O}$	10
1.3. Шпінелі $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$)	13
1.4. Літій манганат (IV) Li_2MnO_3	16
1.5. Система $\text{Li} - \text{Co} - \text{O}$	17
1.6. Оксиди $\text{LiMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$	20
1.7. Система $\text{Li} - \text{Ni} - \text{O}$	22
1.8. Оксиди $\text{LiMn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$	26
1.9. Використання оксидів перехідних металів у літєвих джерелах струму	29
1.10. Електрохімічні властивості оксидів Li-Mn-Co та Li-Mn-Ni	31
1.11. Висновки до першого розділу	36
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	39
2.1. Підготовка прекурсорів	39
2.1.1. Підготовка реактивів та синтез прекурсорів	39
2.1.2. Методи елементного аналізу прекурсорів	42
2.2. Синтез змішаних оксидів	45
2.2.1. Оксиди $\text{Li} - \text{Mn}$	45
2.2.2. Оксиди $\text{Li} - \text{Mn} - \text{Co}$ (Ni)	46
2.3. Методи дослідження змішаних оксидів	48
2.3.1. Термічний аналіз	48
2.3.2. Хімічний аналіз	48
2.3.3. Рентгенівські методи	50
2.3.4. Електрохімічні тестування	51

2.3.5. ЯМР-спектроскопія	52
2.3.6. Скануюча електронна мікроскопія	52
2.3.7. Атомно-абсорбційний аналіз	52
РОЗДІЛ 3. СИСТЕМА Li – Mn – O	53
3.1. Хімічна взаємодія в системі $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{MnO}_2$	53
3.2. Термічний розклад перманганату літію	56
3.3. Висновки до третього розділу	64
РОЗДІЛ 4. ОКСИДНА СИСТЕМА Li – Mn – Co	65
4.1. Оксиди $\text{LiMn}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_n$	65
4.2. Оксидна система $\text{LiMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_n$	77
4.3. Оксидна система $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{O}_n$	84
4.4 Оксиди $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{1,6-1,6x}\text{Co}_{1,6x+0,4}\text{O}_n$	96
4.5. Висновки до четвертого розділу	102
РОЗДІЛ 5. ОКСИДНА СИСТЕМА Li – Mn – Ni	106
5.1. Взаємодія в системі $\text{LiHCOO} - \text{Ni}(\text{HCOO})_2 - \text{O}_2$	106
5.2. Система $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_n \cdot y\text{CO}_2$	109
5.3. Система $\text{LiMn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_n$	115
5.4. Переріз $\text{Li}_{1+3x}\text{Mn}_{2-2x}\text{Ni}_{2x}\text{O}_n$	119
5.5. Висновки до п'ятого розділу	124
ВИСНОВКИ	126
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	128

ВСТУП

Актуальність теми. Змішані оксиди 3d-металів знаходять широке застосування як магнітні матеріали, каталізatori та активні компоненти для сучасних енергоперетворюючих систем. Такі оксидні матеріали отримують як методами "м'якої хімії", так і за допомогою високотемпературного синтезу. Частіше використовують останній, оскільки він дозволяє точніше контролювати як фазовий, так і хімічний склад продукту. Під час його проведення характеристики утворених оксидів більшою мірою залежать від катіонного складу та умов синтезу, і меншою — від вибору прекурсорів. Тому актуальною є задача вивчення впливу загального складу оксиду та умов отримання на структуру та фазовий склад продуктів, оскільки вони визначають фізико-хімічні характеристики матеріалу.

Зокрема, це стосується літійвмісних оксидів, що знайшли широке використання як катодні матеріали літій-іонних акумуляторів. Відомо, що під час синтезу таких оксидів (LiMn_2O_4 , LiCoO_2 , LiNiO_2) формування їхньої структури завершується при $750\text{-}800^\circ\text{C}$, але літературні дані про утворення стабільних фаз у системах $\text{Li-Mn-Co-(O}_2)$ та $\text{Li-Mn-Ni-(O}_2)$ за вказаних температур стосуються переважно монофазних твердих розчинів. Натомість дані щодо утворення багатофазних матеріалів у вказаних системах нечисленні та іноді суперечливі, а тому потребують уточнення. Також відомо небагато робіт, присвячених використанню багатофазних катодних матеріалів, синтез яких, як і монофазних твердих розчинів, можна здійснити в одну стадію, уникаючи зайвих технологічних операцій.

В зв'язку з цим актуальним є системне вивчення залежності фазового складу, характеру зміни основних структурних параметрів, нестехіометричності за киснем та електрохімічних властивостей як сумішей, так і індивідуальних оксидів Li-Mn-Co та Li-Mn-Ni від катіонного складу. Як відомо, електрохімічні властивості оксидів суттєво залежать від морфології їх частинок, а саме із зменшенням розмірів вони покращуються. Хоча на

сьогоднішній момент є методи, що дозволяють отримувати частинки з розмірами 0,1-0,3 мкм, але вони мають певні недоліки: або необхідність використання складного обладнання, або використання великої кількості органічних компонентів. Тому актуальною є задача розробки методу синтезу, що дозволить швидко, у зручний спосіб та з високим виходом отримати потрібний продукт. Також розробка нової методики синтезу покликана полегшити процес отримання великої кількості зразків з високим ступенем гомогенності та точно заданим катіонним співвідношенням, що необхідно для дослідження фазового складу оксидів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконана у відповідності до планів науково-дослідних робіт кафедри загальної та неорганічної хімії хіміко-технологічного факультету НТУУ "КПІ": договір № 2991 "Нові матеріали сучасних енергоперетворюючих систем: синтез, структура, фізико-хімічні та електрохімічні властивості, застосування" (2006-2008, № 0106U006939); договір № 2229ф "Нанодисперсні оксиди металів: синтез, структура, фізико-хімічні та електрохімічні властивості, застосування" (2009-2011, № 0109U002343); "Синтез, модифікація та дослідження властивостей неорганічних наноматеріалів" (2014-2016, № 0113U008354).

Мета і задачі дослідження. Мета роботи — встановити характер стабільних фаз, визначити межі їх існування на концентраційних площинах псевдопотрійних систем Li-Mn-Co-O₂ та Li-Mn-Ni-O₂ та дослідити їхні основні структурні та електрохімічні характеристики. Відповідно до поставленої мети сформульовано наступні основні завдання дисертаційної роботи:

- дослідити фазоутворення у псевдобінарній системі Li-Mn-O₂: встановити температури, за яких завершується формування структури термодинамічно стабільних оксидів та встановити залежність фазового, хімічного складу, а також структурних параметрів продуктів піролізу LiMnO₄·3H₂O від температури;
- розробити метод синтезу та отримати зразки оксидів Li-Mn-Co та Li-Mn-Ni з форміатів відповідних металів;

- дослідити фазовий склад, нестехіометричність та електрохімічні властивості оксидів Li-Mn-Co та Li-Mn-Ni.

Об'єктом дослідження є індивідуальні змішані оксиди Li-Mn, Li-Mn-Co та Li-Mn-Ni та їхні суміші.

Предметом дослідження є процеси фазоутворення в системах Li-Mn-(O₂), Li-Mn-Co-(O₂) та Li-Mn-Ni-(O₂).

Методи дослідження. Для виконання поставлених завдань використано такі методи: рентгенофазовий аналіз та ЯМР-спектроскопія на ядрах ⁷Li для ідентифікації утворених фаз та підтвердження утворення твердих розчинів, потенціодинамічні та гальваностатичні електрохімічні вимірювання для отримання інформації про поведінку іонів літію у структурі оксидів і для визначення можливості використання отриманих оксидів як активних матеріалів позитивного електроду ЛІА, термічний аналіз для визначення оптимальних умов проведення синтезу, кількісний хімічний аналіз на манган, кобальт, нікель для отримання оксидів з наперед відомим співвідношенням катіонів, визначення окислювального еквіваленту для встановлення вмісту кисню, скануючу електронну мікроскопію для характеристики поверхні оксидів, енергодисперсійну спектроскопію та атомно-абсорбційний спектральний аналіз для встановлення складу отриманих оксидів.

Наукова новизна одержаних результатів.

- 1) Розроблено новий метод синтезу змішаних оксидів Li-Mn-Co та Li-Mn-Ni сумісним розкладом формиатів, який відрізняється тим, що дозволяє достатньо швидко отримувати велику кількість зразків із високим ступенем гомогенності за відсутності помітної взаємодії реакційної суміші з матеріалом тигля.
- 2) Показано, що в псевдоподвійній системі Li-Mn-(O₂) при температурах, менших за 650°C, існують надстехіометричні шпінелі, які можна отримати розкладом перманганату літію. За вищих температур вони перетворюються на суміш LiMn₂O₄ та Li₂MnO₃.
- 3) Визначено фазовий склад оксидів у системах LiMn_xCo_{2-x}O_n ($2 \geq x \geq 0$) та LiMn_xCo_{1-x}O_n ($1 \geq x \geq 0$) для всього можливого діапазону складів. Показано

утворення сумішей або тільки шпінельних, або шпінельних та шаруватих фаз зі структурою LiCoO_2 . Уточнено межі ділянок гомогенності у вказаних системах: $\text{LiMn}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_n$ ($2 \geq x \geq 1,05$) та $\text{LiMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_n$ ($0,15 \geq x \geq 0$).

4) Встановлено, що суміші індивідуальних фаз LiCoO_2 з LiMn_2O_4 або з $\text{LiMn}_{1,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_4$ нестабільні за 800°C . Взаємодіючи між собою, вони утворюють суміші заміщених шпінелей $\text{LiMn}_y\text{Co}_{2-y}\text{O}_4$ та кобальтатів $\text{LiMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$, а також Li_2MnO_3 .

5) Визначено фазовий склад та нестехіометричність оксидів у системах $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_n$ ($2 \geq x \geq 0$), $\text{LiMn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_n$ ($0,5 \geq x \geq 0$) та $\text{Li}_{1+3x}\text{Mn}_{2-2x}\text{Ni}_{2x}\text{O}_n$ ($1 \geq x \geq 0$) у всьому можливому інтервалі складу. Показано, що в цих системах утворюються суміші заміщених шпінелей $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$, карбонату та манганату (IV) літію, а також твердих розчинів всередині трикутника $\text{LiMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2 - \text{LiNiO}_2 - \text{NiO}$, структура яких деформується з кубічної до шаруватої гексагональної при зростанні вмісту літію та мангану.

Практичне значення одержаних результатів. Запропоновано новий спосіб синтезу електрохімічно активних зверхстехіометричних шпінелей літію-мангану шляхом піролізу перманганату літію в інтервалі температур $300-600^\circ\text{C}$ в повітряній атмосфері.

Запропоновано новий метод синтезу змішаних оксидів Li-Mn-Co та Li-Mn-Ni шляхом сумісного розкладу форміатів вказаних металів за 800°C в повітряній атмосфері. Перевагами цього методу є отримання продуктів з досить високим ступенем гомогенності, утворення однорідних за розмірами частинок продукту ($0,2 \div 1$ мкм), відсутність помітної втрати літію під час синтезу (в межах похибки $1 \div 0,5$ %), значний вихід продукту відносно початкової маси прекурсорів ($40 \div 45\%$) та відсутність помітної взаємодії реакційної суміші з матеріалом тигля.

Виявлені залежності між фазовим та загальним хімічним складом оксидів у псевдопотрійних системах Li-Mn-Co-(O_2) та Li-Mn-Ni-(O_2) є теоретичним підґрунтям для розробки нових катодних матеріалів для літій-іонних акумуляторів.

Особистий внесок здобувача. Постановка задач, аналіз, інтерпретація та обговорення отриманих результатів виконані автором спільно з науковим керівником д.х.н., проф., Андрійко О.О. Синтез, хімічний аналіз, обробка даних рентгенофазового аналізу та електрохімічного тестування виконані безпосередньо автором. Збирання макетних елементів та електрохімічне тестування здійснювалось під керівництвом с.н.с., к.х.н. Глоби Н.І. (Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики НАН України). ЯМР-дослідження виконані разом з Dr. J. Dittmer (Institut des Molécules et Matériaux du Mans (IMMM), Université du Maine, Le Mans, France).

Апробація результатів дисертації. Доповіді за наведеними в дисертаційній роботі результатами обговорювалися на: VI Всеукраїнській конференції студентів та аспірантів “Сучасні проблеми хімії” (Київ, 2005), VI Міжнародній конференції “Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики” (Саратов, 2005), I Всеукраїнській науково-практичній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених (Київ, 2006), VIII Всеукраїнській конференції студентів та аспірантів “Сучасні проблеми хімії” (Київ, 2007), XVII Українській конференції з неорганічної хімії (Львів, 2008) та XV науковій конференції “Львівські хімічні читання – 2015” (Львів, 2015).

Публікації. Матеріали дисертаційної роботи викладено у дванадцяти публікаціях, в тому числі в шістьох статтях, опублікованих у фахових наукових журналах та матеріалах шести конференцій.

Структура дисертації. Робота складається зі вступу, п'яти розділів, висновків та списку використаних літературних джерел. Дисертація викладена на 151 сторінці, містить 74 рисунка та одинадцять таблиць. Бібліографічний список нараховує 206 літературних джерел.

РОЗДІЛ 1.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ ЛІТІЙВІСНИХ ОКСИДНИХ
МАТЕРІАЛІВ (ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ)1.1. Структура шпінелі LiMn_2O_4

Кристалічна структура шпінелі була вперше описана незалежно одне від одного Бреггом [1] та Нішикавою [2]. Просторова група $Fd3m$ описує структуру двох типів шпінелей: нормальної та оберненої. У нормальній шпінелі $(\text{A})_{\text{тетр}}[\text{B}_2]_{\text{окт}}\text{O}_4$ аніони оксигену утворюють кубічну гранецентровану гратку, а катіони А та В займають порожнини між ними та знаходяться відповідно у тетраедричному та октаедричному оточенні. В обернених шпінелях половина катіонів В знаходяться в тетраедричних позиціях, а катіони А та друга половина катіонів В — в октаедричних. Щоб показати просторове розташування іонів, елементарну комірку часто розбивають на вісім октантів з різним розподілом катіонів. Чотири октанти попереду з атомними позиціями показано на рис. 1.1а. Елементарна комірка містить вісім формульних одиниць. Атоми оксигену, що знаходяться у позиції 32e, утворюють щільноупаковану гратку, де між ними утворюються 96 порожнин (на одну елементарну комірку), але зайнято катіонами тільки 24 [3,4]. Найближче оточення кожної позиції катіонів в елементарній комірці схематично показано на рис. 1.1б.

Тетраедричні позиції Li^+ ізольовані одна від одної і сполучені вершинами з сусідніми октаедрами MnO_6 та мають спільні грані з вакантними октаедричними позиціями 16c. Загальноприйнято, що стехіометричний LiMn_2O_4 з ідеальною структурою має структуру з іонами Li^+ в позиціях 8a та рівну кількість іонів Mn^{3+} та Mn^{4+} в позиціях 16d. Період гратки становить ~ 825 пм [4]. Каркас із октаедрів MnO_6 із спільними ребрами достатньо стабільний, надаючи можливість для трьохмірної дифузії катіонів літію, і забезпечує пряму взаємодію Mn-Mn, що призводить до появи у LiMn_2O_4 достатньої електронної провідності. Шлях для дифузії іонів літію проходить через зайняті позиції 8a та

сусідні вакантні 16с [5].

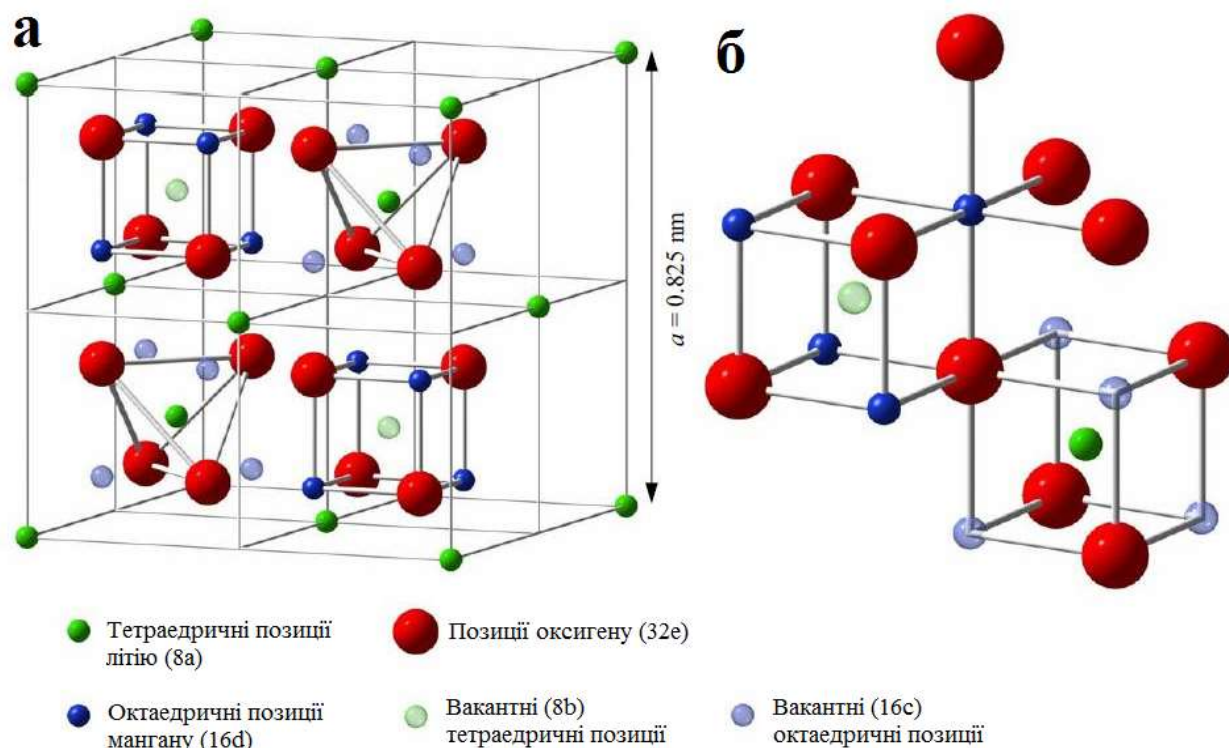


Рис. 1.1 Структура шпінелі LiMn_2O_4 [6].

1.2. Система Li – Mn – O

Ізотермічний переріз потрійної діаграми Li-Mn-O було вперше наведено у [7] (рис. 1.2). Стехіометричні сполуки з ідеальною або викривленою структурою кам'яної солі розташовуються на лінії MnO – низькотемпературний Li_2MnO_3 . Сполуки зі структурою шпінелі (кубічної чи тетрагонально викривленої) знаходяться всередині трикутника $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ – $\lambda\text{-MnO}_2$ – тетрагональний Mn_3O_4 . Зауважимо, що кубічний $\lambda\text{-MnO}_2$ не можна отримати безпосередньо із солей мангану, хоча має теке ж саме розташування іонів Mn^{4+} в октаедричних позиціях 16d та O^{2-} в позиціях 32e, як і в шпінелі LiMn_2O_4 , звідки електрохімічним чи хімічним шляхом можна видалити усі катіони літію. Це дає підстави розглядати $\lambda\text{-MnO}_2$ як дефектну шпінель з розподілом катіонів $(\square)_{8a}[\text{Mn}_2]_{16d}\text{O}_4$.

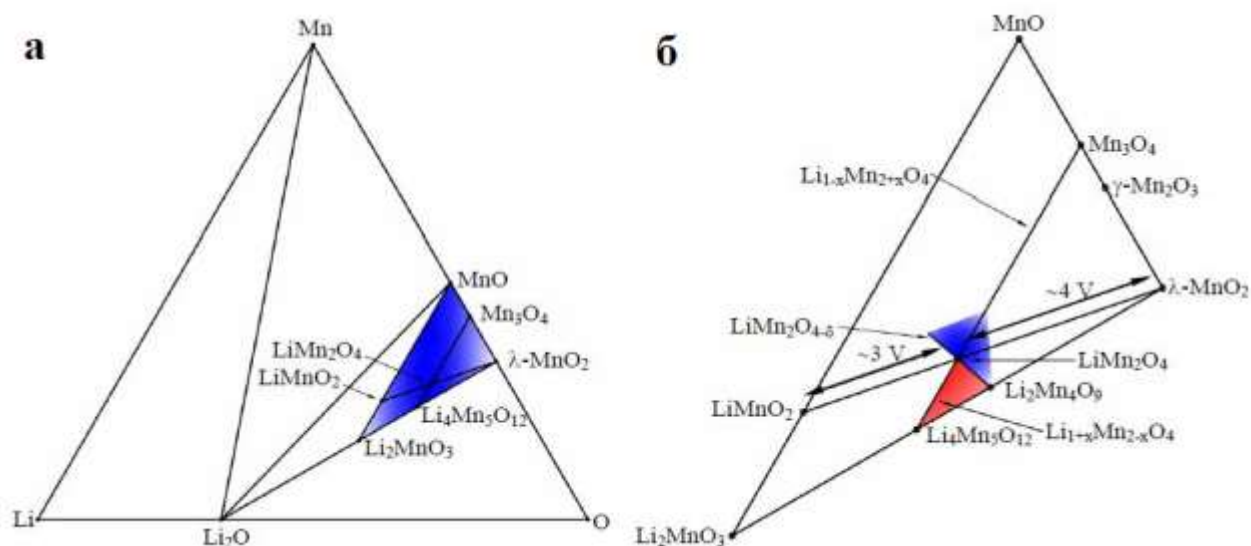


Рис. 1.2 Загальна (а) та розширена (б) фазова діаграма системи Li-Mn-O [7].

В системі Li-Mn-O можна виділити дві групи шпінельних фаз [6,8]: стехіометричні $\text{Li}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 4/3$, лінія $\text{Mn}_3\text{O}_4 - \text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$) та катіондефіцитні $\text{Li}_2\text{O} \cdot y\text{MnO}_2$ ($y > 2.5$), які розташовуються у трикутнику $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12} - \lambda\text{-MnO}_2 - \text{LiMn}_2\text{O}_4$.

Серед літій-манганвмісних шпінелей найбільш перспективними щодо використання у літій-іонних акумуляторах вважають такі, що знаходяться у трикутнику $\text{LiMn}_2\text{O}_4 - \text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12} - \text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ і утворюють два ряди:

1. Стехіометричні шпінелі $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1/3$), що знаходяться на лінії $\text{LiMn}_2\text{O}_4 - \text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$, де іони Li^+ займають тетраедричні позиції 8a і частково октаедричні 16d [9]. Подібні збагачені на літій шпінелі є низькотемпературними модифікаціями і розкладаються під час нагрівання на збіднену літій шпінельну фазу та Li_2MnO_3 [4,10].

2. Сполуки $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{2-2x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1/9$), що містяться на лінії $\text{LiMn}_2\text{O}_4 - \text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$. Вони мають катіонні вакансії у позиціях 8a та 16d [11]. Такі шпінелі нестабільні за високих температур, і їх важко окислити до $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ [12]. Під час нагрівання дефекти зникають, і шпінелі перетворюються на стехіометричні [13,14].

У фазовій діаграмі Li-Mn-O склад усіх можливих сполук може бути

описаний детально, однак їхні взаємні перетворення все ще потребують вивчення, оскільки більшість з них стабільні за різних умов, що не показані на діаграмі. Було запропоновано інший тип діаграми у координатах температура – склад [15], де було відображено термічну стабільність та умови фазових переходів. Було докладно вивчено ділянку утворення оксигендефіцитних шпінелей $\text{LiMn}_2\text{O}_{4-\delta}$, літійзаміщених шпінелей $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4-\delta}$ на діаграмі за 900 та 750 °C [16], де було показано, що за температури 800 °C існують три стабільні фази: Mn_2O_3 , LiMn_2O_4 (точніше $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ з вузькою областю гомогенності) та Li_2MnO_3 , що підтверджено розрахунками у [17].

Хімічну поведінку системи Li-Mn-O за підвищених температур підтверджують дослідження [18,19]. Область гомогенності шпінелей на повітрі залежить від температури та співвідношення Li\Mn [15].

Щодо термічної стабільності та поведінки продуктів розкладу LiMn_2O_4 на повітрі в літературі існують різні дані. Так, термогравіметричний аналіз [20] показує, що її розклад відбувається за температур, вищих за 800 °C. Автори ж [21] стверджують, що за температур, нижчих за 900 °C, існує стабільна фаза шпінелі; при досягненні цієї температури LiMn_2O_4 розкладається, утворюючи Li_2MnO_3 та Mn_3O_4 . Також показано [22], що LiMn_2O_4 розкладається в температурному інтервалі 700-1100 °C до LiMnO_2 та Mn_3O_4 з утворенням Li_2MnO_3 як проміжної сполуки.

Використовуючи такі діаграми, можна поставити задачу цілеспрямованого синтезу шпінелей на основі літію та мангану з найкращою морфологією частинок та електрохімічними властивостями. Цього можна досягти, просто підбираючи оптимальну температуру синтезу. Було встановлено [23,24], що шпінелі LiMn_2O_4 , отримані за 700-800 °C, показують кращі електрохімічні характеристики за кімнатної температури, ніж зразки, отримані за 850-900 °C.

Інший варіант фазової діаграми Li-Mn-O представлено у роботі [6], де було докладно вивчено нестехіометрію літій-манганових шпінелей, розглянуто можливість катіонного розупорядкування та залежність фазового складу

шпінелі від температури, парціального тиску кисню та співвідношення Li/Mn. Визначено температурні межі існування шпінелей на основі літію та мангану.

1.3. Шпінелі $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}$)

Розглядаючи структуру та властивості заміщених шпінелей на основі LiMn_2O_4 , необхідно зупинитися на методах синтезу, оскільки від цього значною мірою залежать їхні електрохімічні властивості.

Шпінелі $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ отримують твердофазним синтезом [25-30,169,170,176] спіканням за 750-800 °C на повітрі [25-27,29,30,169,170] або в кисневій атмосфері [28] карбонату або гідроксиду літію з MnO_2 , MnCO_3 або $(\text{Mn},\text{Co})_3\text{O}_4$ з CoO , Co_3O_4 або $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. В деяких випадках [26,27] усі реагенти попередньо прожарюють перед початком синтезу при 400-800 °C.

Задля зменшення часткового випаровування сполук літію було зроблено спроби знизити температуру синтезу в [29,176], а у [30] використано метод підвищення ступеня гомогенності продуктів — механічну активацію твердофазної реакції.

Твердофазний синтез використовується і для отримання шпінелей $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ за температури 950-600 °C на повітрі або в кисневій атмосфері [31-35].

Також застосовують спікання, індуковане мікрохвилями [26,36,171,172]. Цей метод потребує значно менше часу, ніж класичний твердофазний синтез, але відбувається спонтанний розігрів реакційної суміші з викидом великої кількості газів [26,36]. Використання даного методу дозволяє набагато точніше контролювати розміри частинок продуктів, що покращує їх електрохімічні властивості.

Для синтезу кобальт- та нікельзаміщених шпінелей використовують іонообмінний метод [37,38]. Загалом, іонообмінні методи дозволяють значно знизити температуру синтезу, але їхнє використання ускладнює контроль за фазовим складом продуктів.

Золь-гель методи [35,39-51,168,175,177,178,180,181] використовують задля підвищення гомогенності продуктів. З цією метою часто застосовують хелатуючий агент — лимонну кислоту [39,41,42,44-47,168,177]. Даний метод дає продукти з трохи меншим вмістом літію, ніж передбачалося [42]. Крім лимонної кислоти використовується аспарагінова кислота [40] та акриламід [41].

Золь-гель методи використовуються і для отримання шпінелей $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ [35,43-51,168]. Хелатуючим агентом виступає полівініловий спирт [43], 2-етилгексанова кислота [48] або поліакрилова кислота [50,51]. У роботі [49] використано утворення гелю з гідроксидів у водно-етанольній суміші.

Метод газозафазного осадження застосовується як для отримання гомогенних заміщених шпінелей, так і для модифікування їхньої поверхні через утворення певного покриття [52].

Сумісний розклад солей застосовується для синтезу шпінелей $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ [53-56]. Так, у [53,179] отримано $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ піролізом суміші оксалатів, а у [54,55] — карбонатів мангану та нікелю з LiOH . За методикою [56], застосовувався сумісний розклад карбонату літію та ацетатів Mn та Ni .

Розпилювальне сушіння з наступним піролізом застосовано для отримання $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ [57,58,174]. Також використовують синтез в середовищі розплавлених солей [59].

Катіонний склад отриманих шпінелей $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ встановлювали методами атомно-абсорбційної спектрофотометрії полум'я [30,39,42], плазмової мас-спектроскопії [38,168] та полум'яної фотометрії [42]. Валентний стан мангану визначали, розчиняючи зразки у розведених сульфатній кислоті за присутності оксалату натрію [39,42] при $65\text{ }^\circ\text{C}$ чи солі Мора [38] з наступним титруванням надлишку відновника розчином перманганату калію [38,39,42]. Вміст кисню визначали, розчиняючи оксиди у хлоридній кислоті в присутності KI і титруванні виділеного йоду тіосульфатом [168].

Утворення шпінелей $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) без сторонніх домішок показує аналіз рентгено- [25-30,36,38-42,52,60-62,168-170,175-177,181] та

нейтронограм [28] з використанням уточнення за Рітвельдом [25,26,28,29,41,168,176]. У них іони Co^{3+} статистично заміщують іони Mn^{3+} в октаедричних позиціях 16d [25,26,28,29,38,41,60,176,177], підвищуючи середній ступінь окислення мангану, що підтверджують дані рентгенівської спектроскопії далекого [27,28] та ближнього [28] краю поглинання, а також результати елементного аналізу [168]. Уточнення за Рітвельдом структури $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ виявляє, що ці тверді розчини мають розподіл катіонів $(\text{Li}_{1-y}\text{Co}_y)_{8a}[\text{Co}_{x-y}\text{Mn}_{2-x}\text{Li}_y]_{16d}\text{O}_4$; параметр y зростає під час збільшення вмісту кобальту. В разі збільшення x зменшується параметр ґратки шпінелей [26-30,36,38,41,61-63,168,175-177,181,182]. Хоча, на думку автора [6], стала ґратки зростає за невеликих концентрацій допантів, а потім зменшується. У [175,177] показано, що розміри кристалітів зменшуються, а дефектність ґратки зростає під час збільшення вмісту кобальту [175]. Параметр ґратки залежить також від умов синтезу; так, він зростає по мірі зростання температури відпалювання [27]. Максимальне значення x для монофазних зразків дорівнює одиниці [28,63]. У роботі [60] було детально досліджено структуру та склад крайнього члена ряду шпінелей $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$.

Утворення однієї фази шпінелі $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ без домішок показує рентгенофазовий аналіз [31-33,43,47,51,52,54,55,58,64,168]. Встановлено, що область гомогенності шпінелей $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ знаходиться у межах $0 \leq x \leq 0,4$ [32,56,58,65], а межа вмісту нікелю у $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ повинна бути меншою за 0,5 [44]. Загальноприйнятим є уявлення про заміщення іонами Ni^{2+} катіонів Mn^{3+} в октаедричних позиціях 16d у структурі $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$.

Параметр ґратки шпінелей $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ зменшується зі збільшенням концентрації нікелю [32,48,56,58,65,168], хоча катіони Ni^{2+} мають більший радіус, ніж іони Mn^{3+} . Це підтверджено даними рентено- [32,48,56,58,168] та нейтронографічного [65] аналізу. Тому вважають [32,47,56,58,64,66], що зменшення сталої ґратки визначається середнім ступенем окислення мангану, який збільшується як із зростанням вмісту нікелю [67], так і під час циклування $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ [173]. Докладно структуру та специфіку синтезу крайнього члена

ряду нікельвмісних шпінелей, $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, вивчено у роботах [46-50,68,174,179]

При спробі отримати нікельвмісні шпінелі з надлишком або дефіцитом літію утворюються суміші різних фаз, але дані про це дуже неповні та уривчасті. Так, у роботі [38] повідомляється про отримання шпінелі складу $\text{Li}_{0,9}\text{Ni}_{0,32}\text{Mn}_{1,68}\text{O}_4$, але рентгенофазовий аналіз показує наявність двох фаз. У роботі [34] рентгенограма $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ показує наявність однієї основної фази шпінелі. Коли ж відношення $\text{Mn}/(\text{Mn}+\text{Ni})$ становить $0,25 < \text{Mn}/(\text{Mn}+\text{Ni}) < 0,6$, з'являється інша фаза зі структурою $\alpha\text{-NaFeO}_2$. На думку авторів [34], в обох випадках наявна додаткова фаза моноклінного Li_2NiO_3 . Водночас у [179] вдалося отримати чистий $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, використавши під час синтезу 5% надлишок кількості літію.

Системне дослідження фазового складу в оксидній системі Li-Mn-Co було виконано у [182,183], за результатами яких було побудовано фазову діаграму псевдопотрійної системи Li-Mn-Co та встановлено межі існування твердих розчинів із шпінельною та шаруватою структурою.

1.4. Літій манганат (IV) Li_2MnO_3

Структура моноклінного Li_2MnO_3 належить до просторової групи $C2/m$ ($Z = 4$), де атоми мангану займають позиції 4g, літію – 2b, 2c та 4h, кисню – 4i та 8j [69-72]. У ґратці манганату літію щільноупаковані шари з аніонів кисню чергуються із змішаними шарами з катіонів літію та мангану (Li:Mn = 1:2) та шарами з катіонів літію, що дозволяє записати його формулу як $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$. Ідеально впорядковане розташування катіонів літію та мангану в межах одного шару нагадує чарункову структуру бджолиних стільників. Ступінь розупорядкування катіонів в межах цього шару зменшується із зростанням температури синтезу [72, 73].

Незважаючи на відмінності у структурі, Li_2MnO_3 та LiMO_2 ($M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) мають близькі відстані між шарами з щільноупакованих атомів кисню,

близько 4,7 Å, між якими розташовані шари з катіонів металів. Це обумовлює певну ступінь інтегровності цих структур, що відкриває можливість для створення нових композитних матеріалів $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ з покращеними електрохімічними характеристиками. Утворені матеріали характеризуються катіонним розупорядкуванням між компонентами Li_2MnO_3 та LiMO_2 [74,75,76,183,184,185].

1.5. Система Li – Co – O

Літій та кобальт, окрім добре відомих оксидів Li_2O , CoO та Co_3O_4 , утворюють і змішані: LiCoO_2 та LiCo_2O_4 . Електрохімічним шляхом отримано нестійкий оксид CoO_2 .

LiCoO_2 , в залежності від температури синтезу, утворює дві модифікації: низько- та високотемпературну. Високотемпературна модифікація належить до структурного типу $\alpha\text{-NaFeO}_2$. Шарувата кристалічна структура має ромбоедричну симетрію та належить до просторової групи $R\text{-}3m$. Між площинами з атомів кисню знаходяться шари з атомів перехідних металів, що чергуються з шарами з атомів літію. Катіони літію та кобальту займають октаедричні позиції у каркасі з іонів кисню. Ця шарувата форма зазвичай подається в гексагональній (рис. 1.3а) і рідше в ромбоедричній (рис. 1.3б) установці.

Структура з ковалентно зв'язаними атомами у шарах CoO_2 дозволяє здійснювати оборотну деінтеркаляцію катіонів літію. З одного боку, сполучені гранями октаедричні позиції літію між шарами CoO_2 забезпечують швидку двохвимірну дифузю Li^+ , що призводить до високої іонної провідності. З іншого боку, аналогічно сполучені октаедри CoO_6 з прямою взаємодією $\text{Co} - \text{Co}$ забезпечують достатню електронну провідність. Як результат, LiCoO_2 є перспективним матеріалом позитивного електроду у літій-іонних акумуляторах [77].

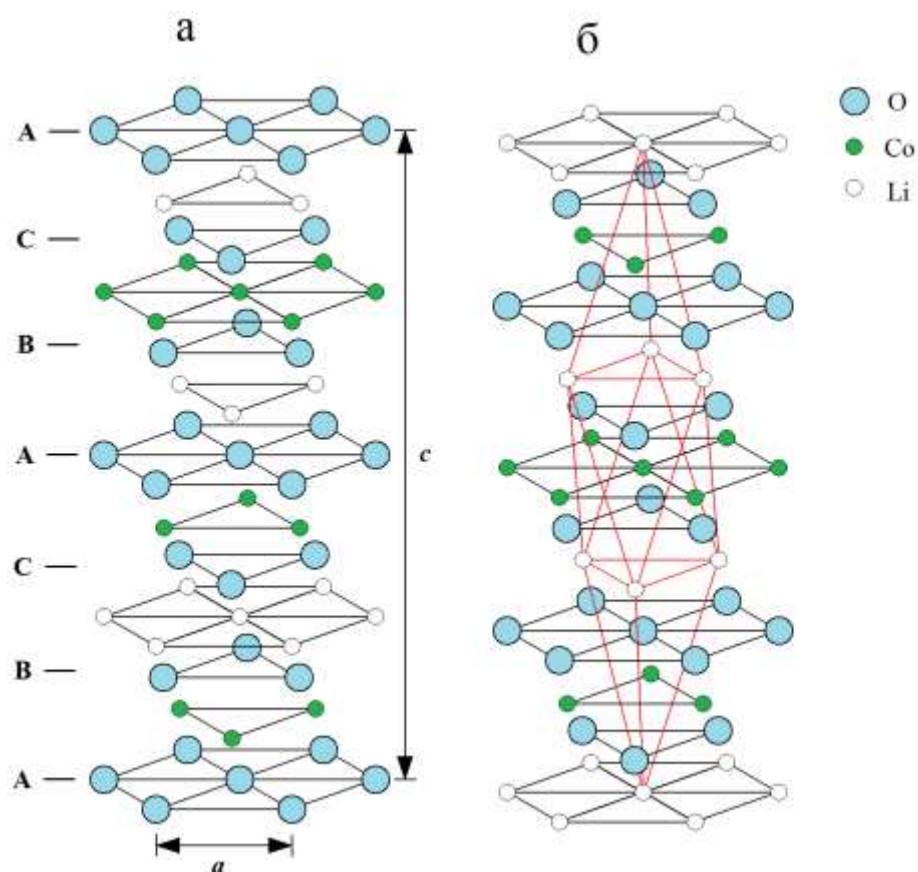


Рис. 1.3 Структура високотемпературного LiCoO_2 (а – гексагональна установка, б – ромбоедрична)

Спроби отримати низькотемпературну модифікацію кобальтату (III) літію було зроблено за $400\text{ }^\circ\text{C}$ у [78]. Низькотемпературна форма є впорядкованою кубічною структурою шпінельного типу з розподілом катіонів $(\text{Li}_2)_{16c}[\text{Co}_2]_{16d}\text{O}_4$ [78-82]. Ця модифікація виявляє погані електрохімічні властивості, що робить її неперспективним катодним матеріалом. Нагрівання низькотемпературної форми до високих температур ($800\text{ }^\circ\text{C}$) достатньо для підвищення рухливості катіонів та утворенням високотемпературної впорядкованої [77], що обумовлено не стільки термодинамічною стійкістю сполук, скільки кінетичними факторами [83].

У [84] вперше повідомлено про отримання метастабільного CoO_2 шляхом повної електрохімічної деінтеркаляції літію з LiCoO_2 .

Систематичне дослідження рівноваг, які встановлюються у системі Li-Co-

O, було виконано у роботі [85]. Встановлено, що Co_3O_4 та LiCoO_2 є стабільними сполуками в цій системі при $800\text{ }^\circ\text{C}$. Також було показано можливість утворення твердих розчинів $\text{Li}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}$ за $1000\text{ }^\circ\text{C}$. У [191] було вивчено термічну стабільність LiCoO_2 та його делітійованих похідних. Було показано, що в системі Li-Co-O утворюється ще одна метастабільна сполука — LiCo_2O_4 , яка розкладається при нагріванні до Co_3O_4 , що узгоджується з результатами інших авторів.

Виходячи з термодинамічної стійкості сполук, визначених квантовохімічними розрахунками, було зроблено спробу побудувати фазову діаграму системи Li-Co-O [17] (рис. 1.4). Використання цієї діаграми дає можливість передбачити утворення продуктів реакції між оксигеновмісними сполуками літію та кобальту.

Розраховану фазову діаграму іншого виду наведено у [86]; вона відповідає лінії LiCoO_2 – CoO_2 на діаграмі з рис. 1.4 і враховує впорядкування іонів літію в межах одного катіонного шару.

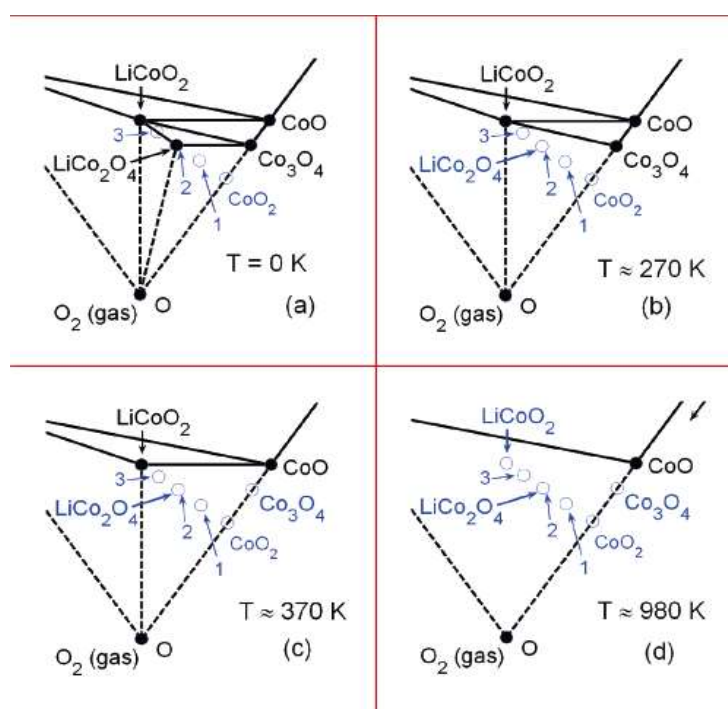


Рис. 1.4 Фазова діаграма системи Li – Co – O_2 [17]

1.6. Оксиди $\text{LiMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$

Оскільки LiCoO_2 має дві форми — низько- та високотемпературну, то структуру і властивості його манганзаміщених похідних потрібно розглядати, враховуючи заміщення атомів Co на Mn в обох модифікаціях, що утворюються за різних температурних умов. Так, похідні високотемпературного LiCoO_2 — $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0,5$) отримують спіканням цитратів [87], карбонатів та нітратів [88] літію, кобальту та мангану за 650-900 °C на повітрі. Задля отримання високогомогенного продукту та зниження температури синтезу використовують золь-гель метод із застосуванням лимонної кислоти як хелатуючого агента [88].

Рентгенофазовий аналіз свідчить про утворення однієї фази $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0,5$) з шаруватою структурою [87]. У структурі $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ не відбувається помітного катіонного розупорядкування. Параметр ґратки a (у гексагональній установці) майже не змінюється при зростанні вмісту мангану, в той час як параметр c трохи збільшується [87,88]. Це пов'язують із більшим значенням атомного радіусу для Mn у порівнянні з радіусом атома Co [87]. За даними [87], ділянка гомогенності для $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ знаходиться у межах $0 \leq x \leq 0,5$. Однак автор [88] стверджує, що оксид $\text{LiCo}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$ не є монофазним, спостерігається наявність домішок MnO_2 та Co_3O_4 . Продукт складу $\text{LiCo}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$, за даними [88], має не шарувату, а шпінельну структуру. Оксиди $\text{LiCo}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_2$ та $\text{LiCo}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_2$ мають шарувату структуру, хоча під час синтезу утворюються домішкові фази. Стверджується [88], що область гомогенності для $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ знаходиться у межах $0 \leq x \leq 0,3$. У [89] повідомлено про отримання гомогенних зразків для $0 \leq x \leq 0,2$.

Систематичне дослідження фазового складу $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ при $0 \leq x \leq 1$ було виконано у роботі [90]. Так, за допомогою твердофазного синтезу отримано тверді розчини $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ при $0 < x < 0,2$ на повітрі (що узгоджується з результатами [192]), при $0,2 < x < 1$ в атмосфері азоту. Виявилось, що структура продуктів залежить від складу: за $x < 0,2$ оксиди

мають шарувату структуру (R-3m), при $0,2 < x < 0,7$ утворюються кубічні кристали (структурний тип NaCl, Fm-3m), при $x > 0,7$ з'являється фаза тетрагонально викривленої шпінелі (I4₁/amd).

Повідомлялося про синтез $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ ($0,6 \leq x \leq 1$) золь-гель методом [91,92] з використанням пропіонової кислоти як гелеутворюючого компоненту [92], високотемпературним спалюванням [192] або в середовищі розплавлених солей [193]. Було отримано монофазні тверді розчини заміщення зі структурою низькотемпературного LiCoO_2 з $0,6 \leq x \leq 1$ за 400°C [91,92]. При зростанні вмісту Mn відбувається збільшення параметрів ґратки [92]. При прожарюванні зразків, отриманих за 400°C , при 600°C структура змінювалася на шарувату.

Загалом, можливе утворення твердих розчинів заміщення у всьому інтервалі $0 \leq x \leq 1$ складу $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$. За незначного вмісту Co структура оксиду може бути такою ж, як і у моноклінного LiMnO_2 , із його зростанням вона переходить у шарувату або шпінельну, характерну для низькотемпературного LiCoO_2 .

Спробу визначити склад продуктів взаємодії LiCoO_2 та LiMn_2O_4 було виконано у [93,94]. Після прожарювання суміші LiCoO_2 та LiMn_2O_4 за $600\text{-}750^\circ\text{C}$ параметр ґратки шпінелі зменшується, якщо мольна частка LiCoO_2 зростає від 0 до 40%, залишається приблизно сталою у межах 40-60% LiCoO_2 , а потім різко зменшується за вищого вмісту кобальтату [93,94]. Окрім того, на рентгенограмі з'являються додаткові лінії, які відносять до моноклінного Li_2MnO_3 та додаткової кубічної фази (за припущенням авторів [93], це можуть бути Co_3O_4 та LiCoO_2). Утворення додаткових фаз непрямым чином підтверджується результатами термічного аналізу та рентгенівською фотоелектронною спектроскопією, яка вказує на зростання концентрації іонів Mn^{4+} [93]. Утворення Co_3O_4 узгоджується з аналізом ІЧ-спектрів [94]. За припущенням авторів [94], у суміші LiCoO_2 та LiMn_2O_4 під час твердофазної реакції можуть утворюватися шпінелі Co_3O_4 , $\text{LiMn}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ та $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$. Електрохімічні дослідження, однак, показали, що шпінель $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ не утворюється; під час інтеркаляції-деінтеркаляції літію відбувається подальша

взаємодія між компонентами композиту з утворенням заміщеної шпінелі $\text{LiMn}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ [94].

Тверді розчини $\text{LiCoO}_2 - \text{Li}_2\text{MnO}_3$ утворюються у всьому діапазоні можливого складу $\text{Li}(\text{Co}_{1-x}\text{Li}_{x/3}\text{Mn}_{2x/3})\text{O}_2$ $0 \leq x \leq 1$ тільки за використання надлишку сполуки літію [95]. Необхідно відзначити, що прожарювання стехіометричних кількостей реагентів призводить до утворення суміші LiCoO_2 та Li_2MnO_3 . Докладно структуру таких композитних твердих розчинів описано у [183].

1.7. Система Li – Ni – O

Ідеалізована структура LiNiO_2 належить до просторової групи R-3m, як і структура високотемпературного LiCoO_2 [79,96-98]. Обидві сполуки є ізоструктурними і, маючи близькі параметри ґратки, утворюють неперервний ряд твердих розчинів.

Параметри елементарної комірки LiNiO_2 близькі до відповідних параметрів кубічної ґратки, що свідчить про легшу заміщуваність іонів літію та нікелю без суттєвих відмінностей в оточенні катіонів та зміни розмірів комірки у порівнянні із високотемпературним LiCoO_2 . Це робить синтез стехіометричного та структурно впорядкованого LiNiO_2 більш складним [99].

У реальному LiNiO_2 спостерігається значне розупорядкування у шарах катіонів та відхилення його складу від стехіометричного. Майже завжди LiNiO_2 характеризується нестачею літію, і більш точно його формулу можна записати як $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$. Фактично LiNiO_2 та гексагональний NiO утворюють ряд твердих розчинів $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) [99,101]. При збільшенні кількості Ni^{2+} зменшується кількість іонів літію, утруднюється їх переміщення та погіршуються електрохімічні властивості оксиду [99,100].

Визначення відносної кількості Ni^{2+} та Ni^{3+} у катіонних шарах було зроблено у [60] для $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0,4$), де було показано, що ступінь катіонного розупорядкування зростає із збільшенням температури. Присутність

«нестехіометричних» іонів Ni^{2+} у шарах разом з Li^+ порушує упорядкування катіонів, і за вмісту літію $x = 0,38$ вже спостерігається статистичний розподіл іонів, і структура стає кубічною зі структурним типом NaCl [97].

Залежність складу $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ від умов синтезу вивчено у [102-105, 107, 108]. Твердофазний синтез LiNiO_2 [107-113] здійснюють за 550-850 °C найчастіше в кисневій атмосфері [107-109,111,113] або на повітрі [109,110,112]. Незалежно від умов синтезу, іони Ni^{2+} завжди присутні, причому половина з них знаходиться у позиціях літію [102]. Синтезу стехіометричного LiNiO_2 також заважає часткове випаровування літію за високих температур, що призводить до утворення нестехіометричних фаз [105,109]. Механізм розкладу LiNiO_2 було досліджено у [99,106]. У [109] показано, що при зростанні температури обробки вміст літію зменшується, доки співвідношення Li/Ni не становитиме 0,9.

Сумісний розклад солей та гідроксидів [79,108,114,115] використовується задля зменшення тривалості синтезу та забезпечення кращої кристалічності та гомогенності продуктів. Піроліз відбувається за 700-750 °C у кисневій атмосфері [79,108,114]. Елементний аналіз LiNiO_2 , отриманого цим методом, показує, що нестача літію не перевищує 3-4% [79]. Залежність структури оксидів $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ ($0 \leq x \leq 0,5$) від складу було досліджено у [114], де показано, що при $0 \leq x \leq 0,3$ структура продуктів відноситься до типу NaCl; не спостерігається упорядкованого розміщення катіонів, які статистично займають тільки одну кристалографічну позицію. Часткове заміщення Ni на Li призводить до окиснення Ni до тривалентного стану, зменшення параметрів ґратки та зміни структури оксиду з кубічної на шарувату гексагональну (структурний тип $\alpha\text{-NaFeO}_2$), що відбувається при $0,3 \leq x \leq 0,5$. Автори [108] показали, що при використанні цитратних прекурсорів під час синтезу LiNiO_2 з суміші солей органічних кислот, утворюється продукт зі структурою, що найменше відрізняється від ідеальної. На катіонне розупорядкування LiNiO_2 впливає час відпалу, температура і навіть рН, за якого отримують прекурсори [115]. Як показано у [115], утворення LiNiO_2 починається за температур, вищих

за 600 °С; за нижчих співіснують NiO, Li₂Ni₈O₁₀ та Li₂CO₃. Оптимальна температура синтезу, за даними [115], становить 700 °С.

Застосування золь-гель методів [116-121] забезпечує високу гомогенність та ступінь кристалічності, вузький розподіл частинок продукту за розмірами. Але відносно велика кількість органічних компонентів знижує вихід та зменшує парціальний тиск кисню під час спалювання, що може спричинити зростання катіонного розупорядкування [116]. Золь-гель методи дозволяють отримати практично стехіометричний високогомогенний LiNiO₂ з дуже малим катіонним розупорядкуванням [116-121]. Найкращі результати було отримано під час використання лимонної кислоти та триетаноламіну. Велике значення має парціальний тиск кисню та швидкість його пропускання під час прожарювання. Так, у [117,118] було показано, що при зростанні швидкості пропускання кисню (до певної межі) зменшується ступінь катіонного розупорядкування і утворюється чистий LiNiO₂ з кращими електрохімічними характеристиками; за зниженої утворюються домішки LiOH, Li₂CO₃ та Li₂O, а ємність нікельвмісної фази Li_{1-x}Ni_{1+x}O₂ зменшується у декілька разів. Вплив парціального тиску кисню має вирішальне значення для синтезу LiNiO₂. Так, навіть за співвідношення Li/Ni = 1 в прекурсорі LiNiO₂ не утворюється, якщо прожарювання відбувається на повітрі; висококристалічний LiNiO₂ з досить впорядкованою структурою формується лише за вищого парціального тиску кисню [119].

Також використовують самопоширюване високотемпературне спалювання [108,110,122-125]. Рентгенофазовий аналіз показує утворення однієї шаруватої літійдефіцитної фази [108,110,122,123].

Для добування LiNiO₂ також застосовують менш поширені методи розкладу полімерних комплексів [126], електростатичного газофазного осадження [127], реологічної фазової реакції [128] та спікання, індукованого мікрохвилями [108].

Давно відомо, що у системі Li₂O-NiO існує лише один змішаний оксид — Li₂NiO₂, який має дві форми: ромбічну (просторова група Immm [129]) та

тригональну шарувату. Структура ромбічного Li_2NiO_2 належить до типу Li_2CuO_2 з плоскоквдратною координацією іонів Ni^{2+} [129,130]. Він утворюється лише за досить низького парціального тиску кисню ($\sim 1,3 \cdot 10^{-3}$ Па [131]), тому його добувають шляхом твердофазного синтезу [130,132,133] при $600\text{-}650^\circ\text{C}$ в атмосфері азоту [132,133] чи аргону [130].

Тригональний Li_2NiO_2 має структуру Li_2VSe_2 (просторова група $R\text{-}3m1$) [105,134]. Цю модифікацію було вперше отримано шляхом електрохімічного або хімічного літіювання LiNiO_2 [105].

Є відомості, що у системі Li-Ni-O існує ще одна сполука — моноклінний Li_2NiO_3 (просторова група $C/2m$ [135], ізоструктурний Li_2MnO_3), який утворюється внаслідок реакції між Li_2O та NiO за високого парціального тиску кисню (15 МПа – 4 ГПа) [131,135,136]. Використанню його у якості катодного матеріалу перешкоджають висока окисна здатність по відношенню до електроліту, необоротні фазові перетворення при циклуванні та надзвичайна складність синтезу.

Спробу систематизувати процеси фазоутворення в системі Li-Ni-O було зроблено у роботі [85], де було показано, що продуктами реакції Li_2CO_3 та NiO на повітрі є тверді розчини $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$.

Пізніше, у [131] було виконано ґрунтовніші дослідження фазоутворення в системі $\text{NiO} - \text{Li}_2\text{NiO}_3$, де вказано, що структура отриманих твердих розчинів змінюється від кубічної до шаруватої і далі до моноклінної. Також було показано [131], що при переході від Li_2NiO_2 до Li_2NiO_3 послідовно можна перетнути низку багатофазних ділянок, де співіснують Li_2O , Li_2NiO_2 , $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ (структура NaCl або $\alpha\text{-NaFeO}_2$) та Li_2NiO_3 .

Подальші дослідження [137] ставлять під сумнів поділ твердих розчинів на лінії $\text{NiO} - \text{LiNiO}_2$ на шаруваті та з кубічною структурою, оскільки параметри ґратки підкоряються правилу Вегарда і плавно змінюються із зміною складу. Якщо враховувати ще й катіонне розупорядкування, то можна з обережністю лише сказати про утворення змішаних кристалів $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$.

У [135,136] було показано утворення за високого парціального тиску

кисню (2-4 ГПа) неперервного ряду твердих розчинів між LiNiO_2 та Li_2NiO_3 , структура яких змінюється від тригональної до моноклінної.

Термічну стабільність оксидів літію-нікелю розглянуто у [17], наведено розраховану фазову діаграму системи $\text{Li} - \text{Ni} - \text{O}$ (рис. 1.5).

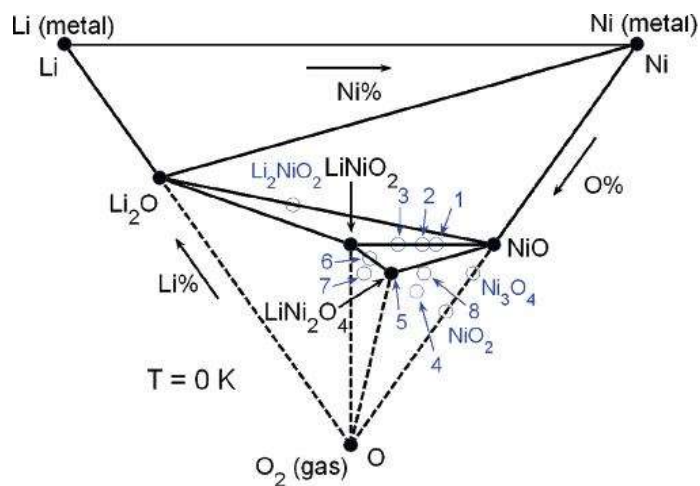


Рис. 1.5 Фазова діаграма системи $\text{Li} - \text{Ni} - \text{O}$ [17]

1.8. Оксиди $\text{LiMn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$

Оскільки широкому використанню LiNiO_2 у якості катодного матеріалу перешкоджають складність його синтезу та нестабільність при циклуванні, було зроблено спроби стабілізувати його структуру шляхом часткового заміщення Ni на Mn . Але дані щодо граничного ступеня заміщення Ni на Mn , описані в літературі, суттєво різняться. Так, у роботах [138,139] показано утворення неперервного ряду твердих розчинів $\text{LiMn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0,5$) зі структурою $\alpha\text{-NaFeO}_2$, в той час як автори [140] повідомили про отримання оксидів $\text{LiMn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ з ділянкою гомогенності $0 \leq x \leq 0,2$. Подальші дослідження, однак, показали монофазність оксиду $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$ [141,142], який має більшу термічну стабільність, ніж LiNiO_2 .

На відміну від LiCoO_2 та LiNiO_2 , де під час циклування кобальт або нікель утворюють в зарядженому стані нестабільний матеріал з високоокисленими іонами Co^{4+} або Ni^{4+} , катіони у $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$ грають різні

ролі: Ni^{2+} забезпечує електрохімічну активність, а Mn^{4+} — структурну стабільність, що зумовлює його використання як альтернативи до LiCoO_2 та LiNiO_2 у хімічних джерелах струму [143]. Тому у багатьох роботах висвітлено питання синтезу, дослідженню його структури та електрохімічних властивостей.

$\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$ отримують твердофазним синтезом при 500-1000 °C на повітрі. Він може містити невелику кількість домішок Li_2MnO_3 та характеризується значною катіонною неупорядкованістю [144]. Його отримують також спільним розкладом солей та гідроксидів [140,145], золь-гель методом [146] або самопоширюваним високотемпературним спалюванням [147,148] Іонообмінними методами [143,149,150] також отримують оксиди $\text{LiMn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ зі структурою $\alpha\text{-NaFeO}_2$, виходячи з відповідних натрійвмісних сполук. Перевагами цього методу є можливість отримання матеріалів $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})\text{O}_2$ із широким діапазоном складу та низьким відсотком катіонного обміну $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$, який складає 0,5-4,3% (9-10,9% для твердофазного синтезу) [143,150].

$\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$, як представник неперервного ряду твердих розчинів $\text{LiMn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$, є перспективним катодним матеріалом, тому багато уваги приділяють встановленню деталей його структури. Ступені окислення Ni та Mn , за даними [146,148] та розрахунками [151], становлять +2 та +4 відповідно. Розрахунки [152] показують можливість наявності двох фазових переходів за температур 550 та 620 °C. В першому наближенні структуру $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$ відносять до структурного типу $\alpha\text{-NaFeO}_2$ [141,142,145-148], але катіонний розподіл має певні особливості: 1) відбувається обмін іонів Li^+ та Ni^{2+} між шарами літію та перехідних металів [141,142,145], ступінь якого залежить від умов синтезу та становить 7-12%; 2) у межах одного шару іони Li^+ , Ni^{2+} та Mn^{4+} розміщуються впорядковано, утворюючи надструктуру з симетрією просторової групи P3_112 , наявність якої дуже важко визначити, виходячи з нейтроно- або рентгеноструктурного експерименту [141,142,150]; 3) спостерігається різна послідовність взаємного розташування впорядкованих

шарів d-металів та літію [142]. Така катіонна неупорядкованість загалом збільшує стійкість системи.

У якості перспективних катодних матеріалів з високою теоретичною ємністю вивчаються змішані оксиди зі співвідношенням катіонів $1 \leq \text{Li}/(\text{Mn}+\text{Ni}) \leq 2$. Так, у [153] досліджено оксиди $\text{Li}[\text{Li}_{(1-2x)/3}\text{Ni}_x\text{Mn}_{(2-x)/3}]\text{O}_2$ ($x = 0,35, 0,305, 0,23$) і показано утворення твердих розчинів між Li_2MnO_3 та $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$, хоча отримані дані суперечливі: автори стверджують, що утворюються розчини зі структурою $\alpha\text{-NaFeO}_2$, хоча на наведених рентгенограмах присутні лінії моноклінного Li_2MnO_3 . Тому структура твердих розчинів $\text{Li}_2\text{MnO}_3 - \text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$ залишається дискусійним питанням, враховуючи невелику кількість зразків, отриманих різними авторами [153,154].

У [140,186-188] було систематично досліджено фазовий склад оксидів у трикутнику $\text{LiNiO}_2 - \text{LiMnO}_2 - \text{Li}_2\text{MnO}_3$ і показано утворення неперервного ряду твердих розчинів $\text{Li}_{(2+2x)/(2+x)}\text{Mn}_{2x/(2+x)}\text{Ni}_{(2-2x)/(2+x)}\text{O}_2$ між LiNiO_2 та Li_2MnO_3 , чия структура змінюється від шаруватої (структура $\alpha\text{-NaFeO}_2$) при $x \leq 0,3$ до моноклінної (просторова група $C2/m$) при $x \geq 0,5$. У кисневій атмосфері можна отримати і тверді розчини на основі LiNiO_2 , зокрема $\text{LiMn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0,2$) [140,186]. При зростанні вмісту мангану, окрім фази Li_2MnO_3 , утворюється домішкова фаза літій-манганової шпінелі. Систематичне дослідження фазоутворення в оксидній системі Li-Mn-Ni було виконано [186-189], де було окреслено межі існування двох трифазних ділянок (в кисневій атмосфері) на концентраційному трикутнику Гіббса.

У [189,190] вивчено фазовий склад оксидів у системі Li-Ni-Mn-Co, з використанням автоматизованої процедури комбінаторного синтезу, що дозволило окреслити всередині піраміди Гіббса межі ділянок існування гомогенних шпінельних та шаруватих фаз, а також ділянки їхнього співіснування.

1.9. Використання оксидів перехідних металів у літєвих джерелах струму

Швидкий розвиток інноваційних технологій і зростання екологічних проблем сприяють розробці більш ефективних, нетоксичних та безпечних джерел енергії. Тому хімічні джерела струму є перспективними, надаючи екологічно чисту енергію та зменшуючи залежність від викопного палива; вони дозволяють перетворювати енергію хімічної реакції в електричну без будь-яких втрат, пов'язаних з обмеженнями цикла Карно. Одним з видів хімічних джерел струму є акумулятори.

Акумулятор — пристрій, який перетворює хімічну енергію, яка міститься у його активних матеріалах, безпосередньо в електричну під час проходження електрохімічної окисно-відновної реакції [77,155]. Він складається з трьох головних частин: позитивного та негативного електродів, а також розчину електроліту (або просто електроліту), що їх розділяє. Надалі в тексті, як і в світовій літературі, термін «позитивний електрод», тобто електрод, активний матеріал якого при розряді акумулятора відновлюється, буде використовуватися нарівні з терміном «катод», а «негативний електрод» — з терміном «анод».

Акумулятори за природою використовуваних матеріалів поділяються на чотири основні типи: свинцево-кислотні, нікель-кадмієві, нікель-металгідридні та літій-іонні. Порівняно з іншими типами вторинних систем, літій-іонні акумулятори відзначаються більшою легкістю та компактністю, найвищою робочою напругою та низькою швидкістю саморозряду [156,157].

У другій половині 70-х років було запропоновано [158], щоб одним з активних матеріалів негативного електроду був металічний літій. Однак використанню як матеріалу негативного електроду металічного літію перешкоджають значні практичні труднощі [77,155,156,159,160]: а) небезпечне дендритоутворення на поверхні металу; б) утворення на поверхні пасивуючих плівок та в) повільний процес заряду-розряду. Тому згодом розвилася нова концепція — електроду, що не містить металічного літію. Такі акумулятори

більш безпечні, оскільки збираються в розрядженому стані та не містять вибухо- та пожежонебезпечного металічного літію. Джерелом літію є матеріал позитивного електроду, а матеріалом негативного виступає речовина, яка здатна оборотно електрохімічно вкорінювати літій – наприклад графіт [161]. Сполучаючи такі електроди через електроліт, що має провідність за іонами літію, можна їх спрямовувати з позитивного до негативного електроду (заряд) та в зворотному напрямку (розряд).

Матеріали позитивного електроду відіграють важливу роль у роботі літій-іонного акумулятора. Дуже часто вони містять літій, який переходить від одного електроду до іншого в процесі його роботи. Окрім того, завдяки близькості потенціалів літійового та графітового електродів, їхній внесок у величину робочої напруги акумулятора є визначальним.

Сполука вкорінення літію (інтеркалат Li_xMA_y , М – атом металу, А – аніон) повинна відповідати певним вимогам, щоб бути ефективним катодним матеріалом [77,156]:

1) Повинна бути екологічно безпечною, дешевою та мати відносно невисоку густину. Тому іони М повинні бути іонами переважно 3d-металів.

2) Сполука Li_xMA_y повинна мати високий хімічний потенціал літію, щоб робоча напруга акумулятора була максимальною. Для цього необхідно, щоб іон перехідного металу М мав високий ступінь окиснення.

3) Інтеркалат повинен вкорінювати велику кількість літію для збільшення ємності акумулятора. Це залежить від доступності для літію позицій у кристалічній ґратці катодного матеріалу, а також від різноманітності ступенів окиснення атомів перехідного металу.

4) Процес деінтеркаляції-інтеркаляції літію повинен бути оборотним та не спричиняти помітних змін у каркасній структурі.

5) Інтеркалат повинен мати змішану провідність: як електронну, так і за іонами літію.

6) Інтеркалат Li_xMA_y повинен бути хімічно стабільним і не реагувати з електролітом протягом всього інтервалу зміни складу.

7) Зручний метод синтезу.

Відповідаючи вищенаведеним вимогам, шаруваті оксиди LiMO_2 ($M - \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{V}, \text{Mn}$), шпінелі LiMn_2O_4 , LiNiVO_4 та деякі змішані фосфати, наприклад LiFePO_4 , стали перспективними катодними матеріалами для літій-іонних акумуляторів [156].

Однією з найважливіших характеристик акумулятора є його ємність. Під час роботи будь-якого акумулятора вона поступово зменшується, що зумовлено низкою причин, пов'язаних з поведінкою як електродів, так і електроліту.

Задля покращення властивостей позитивного електроду використовуються методи катіонної та аніонної інженерії, дія яких зводиться до заміни катіонів металів або аніонів на інші катіони або аніони із збереженням вихідної структури інтеркалату.

1.10. Електрохімічні властивості оксидів Li-Mn-Co та Li-Mn-Ni

Загальновідомо, що процес оборотної електрохімічної деінтеркаляції літію з LiMn_2O_4 є двостадійним: спочатку видаляються катіони літію з половини тетраедричних позицій таким чином, що кожен з решти катіонів літію не має інших найближчих сусідів з катіонів літію.

Аналогічно поведуть себе і шпінелі $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,4$), про що свідчать електрохімічні дослідження [26,36,169]. Стабільність зразків $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ є вищою під час циклування, а втрата ємності відбувається повільніше, ніж для незаміщеної шпінелі LiMn_2O_4 [169,170,171,172,177]. Дані [41] свідчать про зменшення енергії, необхідної для деінтеркаляції іонів літію.

Покращення циклування LiMn_2O_4 шляхом часткового заміщення мангану на кобальт відбувається завдяки стабілізації шпінельної структури з-за більшої енергії зв'язку Co-O у порівнянні з енергією зв'язку Mn-O, та зменшенні кооперативного ефекту Яна-Теллера, знижуючи вміст іонів Mn^{3+} [39,41,175,177]. Крім того, введення кобальту зменшує перехід мангану в електроліт [62]. Автори [37] стверджують, що немає функціональної залежності

між електрохімічними властивостями $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ та вмістом кобальту. Але в інших роботах було зроблено спроби знайти таку залежність. Зокрема, було встановлено, що по мірі зростання вмісту кобальту спостерігається монотонна втрата початкової ємності [29,30,36,39,41,61,62], хоча кобальтзаміщені шпінелі мають менші втрати при циклуванні, ніж LiMn_2O_4 як за кімнатної температури [26,29,41,61,62,169,170,175,177,178], так і за $200\text{-}300^\circ\text{C}$ [181]. Це пояснюється тим, що кількість електрохімічно активного компоненту – іонів Mn^{3+} – зменшується через їхнє заміщення на катіони Co^{3+} [29,168].

Суттєвий вплив на електрохімічні властивості матеріалу має морфологія частинок, (тобто їхня форма, ступінь кристалічності та гомогенності, розподіл за розмірами) а, отже, і метод синтезу. Так, зразки $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$, отримані шляхом твердофазного синтезу за високих температур (750°C) виявляють вищу початкову ємність, ніж за нижчих (600°C) [27]. Шпінелі $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,2$), отримані методом мікрохвильового спікання, мають вищу початкову ємність, ніж отримані шляхом твердофазного синтезу. В разі зростання вмісту кобальту спостерігається зменшення втрат ємності для всіх зразків [26,170,171,172,175,178].

Дуже важко однозначно визначити склад шпінелі з найкращими електрохімічними характеристиками з-за великої кількості факторів, від яких вони залежать. Тому дані, отримані різними авторами, суттєво відрізняються. Так, за даними [36], найменші втрати при циклуванні $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,2$) спостерігаються для зразків з $x = 0,15$, а за даними [41] — для зразків з $x = 0,3$ у діапазоні складу $0 \leq x \leq 0,4$. Найвища ємність та найменші її втрати спостерігається для зразків з $x = 0,11$ [27] та $x = 0,1$ [175]. А у [26,36] стверджується, що для $x = 0$ спостерігається найвища початкова ємність, але найбільші втрати при циклуванні; найменші втрати при циклуванні спостерігаються для $x = 0,2$ [26,36] або $x = 0,1$ [177]. Найвищу ємність навіть після двадцятого циклу отримано для зразку складу $\text{Li}_{0,45}\text{Mn}_{0,85}\text{Co}_{0,15}\text{O}_{2,3}$ ($\text{Li}_{0,45}\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{2+\delta}$ ($0.1 < y \leq 0.2$)) [38]. За даними [40], для $\text{LiCo}_{0,15}\text{Mn}_{1,85}\text{O}_4$ відсутня помітна втрата ємності при циклуванні.

Одним з методів зменшення втрати ємності є модифікація поверхні зразка, отриманого методом газофазного осадження [52] чи золь-гель методом [180]. Так, покриття поверхні LiMn_2O_4 шаром $\text{LiCo}_{0,05}\text{Mn}_{1,95}\text{O}_4$ [52] чи $\text{LiMn}_{1,83}\text{Co}_{0,17}\text{O}_4$ [180] знижує кооперативний ефект Яна-Теллера, що зменшує втрати ємності таких матеріалів навіть при тривалому використанні.

Заміщення Mn на Ni також покращує циклування заміщених шпінелей $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ завдяки утворенню міцніших зв'язків Ni-O, покращенню морфології поверхні, вузькому розподілу частинок шпінелі за розмірами та зростання ступеня катіонного розупорядкування [48,56], але також зменшує їхню початкову ємність [48,58].

Дефектність шпінелі може суттєво вплинути на її електрохімічні характеристики. Так, у [54] вольтамперограми шпінелі $\text{Li}_{1,02}\text{Ni}_{0,15}\text{Mn}_{1,75}\text{O}_4$ показують наявність стадійного оборотного процесу деінтеркаляції літію не тільки з тетраедричних позицій 8a, але і з октаедричних 16d. Ємність такої дефектної шпінелі становить 170 А·год/кг, що на 3% вище за теоретичну і спадає лише до 110 А·год/кг за 100 циклів, що є найкращим результатом серед аналогічних, допованих алюмінієм та ферумом, шпінелей. Слід відзначити, що шпінель з меншим вмістом дефектів, $\text{Li}_{1,02}\text{Ni}_{0,15}\text{Mn}_{1,75}\text{O}_{3,82}$, виявляє нижчу ємність та більшу її втрату (початкова – 110, через двадцять циклів – 60 А·год/кг).

Процес диспропорціювання $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ за високих температур впливає на її електрохімічні властивості. Так, у [31] показано, що за різного температурного режиму синтезу утворюються різні електрохімічно активні фази, що мають різну поведінку, але які важко розрізнити за рентгенограмами. Під час швидкого охолодження ємність знижується за рахунок утворення домішкової фази $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$, а атоми мангану у електрохімічно активній шпінелі $\text{LiNi}_{0,5-y}\text{Mn}_{1,5-y}\text{O}_4$ мають зменшений ступінь окислення (під час розкладу вихідної сполуки $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ утворюється шпінель із більшим вмістом Mn^{3+}). У [33] показано, що розрядна ємність $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ збільшується із зростанням температури синтезу до 800 °С (оскільки підвищується

кристалічність зразків), а потім дещо спадає з-за розкладу $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$. Якщо ж зменшити відношення Ni/Mn , то це може покращити електрохімічні властивості утвореної шпінелі. Так, за результатами [45], шпінель $\text{LiNi}_{0,45}\text{Mn}_{1,55}\text{O}_4$ має вищу ємність, ніж $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, завдяки наявності в останній домішок NiO . Отже, $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ виявляє гірші електрохімічні властивості, ніж шпінельний матеріал, що пояснюється структурними переходами під час циклування [68], хоча у [179] вказано на можливість позбавлення шпінельної фази від домішок за допомогою збільшення вмісту літію. Докладно зміни структурних параметрів $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ описано у [173]. Водночас утворення наночастинок $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ під час синтезу, їх вузький розподіл за розмірами сприяють зменшенню втрат ємності під час циклування [53,173]. Покращенню циклування сприяє також покриття LiMn_2O_4 шаром $\text{LiNi}_{0,05}\text{Mn}_{1,95}\text{O}_4$ [52].

Високу початкову ємність та водночас найменші її втрати виявляє $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, отриманий у середовищі розплавлених солей при $900\text{ }^\circ\text{C}$ [59].

У випадку $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ навіть природа реагентів може вплинути на поведінку ємності при циклуванні. Якщо у якості прекурсору використовувати LiOH , то зразки, отримані золь-гель методом за присутності лимонної кислоти, виявляють менші її втрати [46].

Манганат (IV) літію може також бути електрохімічно активним [162], виявляючи максимальну зарядну ємність $\sim 350\text{ mA}\cdot\text{год}/\text{г}$ та розрядну $\sim 260\text{ mA}\cdot\text{год}/\text{г}$ на першому циклі. Спектроскопія тонкої структури далекого краю рентгенівського поглинання показує, що ступінь окислення мангану залишається рівною $+4$ під час заряду та знижується під час розряду. Циклування манганату літію супроводжується великими втратами ємності з-за фазових перетворень та низької розрядної ефективності, що суттєво обмежує його практичне використання. Натомість композитні матеріали на його основі $x\text{Li}_2\text{MnO}_3\cdot(1-x)\text{LiMO}_2$ виявляють досить високі ємності ($260\text{-}300\text{ mA}\cdot\text{год}/\text{г}$) [74,75].

Електрохімічні випробування показали, що заміщення до 20% Co на Mn у

структурі високотемпературного LiCoO_2 призводить до покращення циклування [87,88,192,193], але помітно знижує ємність матеріалу.

Було показано [92], що оксиди $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ зі структурою як низько-, так і високотемпературного LiCoO_2 виявляють більшу ємність, ніж незаміщений низькотемпературний LiCoO_2 . Найкращі характеристики, за даними [163,164], має $\text{LiMn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$.

Окрім твердих розчинів $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$, у якості катодних матеріалів було запропоновано використовувати композити на основі LiCoO_2 - LiMn_2O_4 [93,94] або у вигляді звичайних механічних сумішей, або у вигляді продуктів твердофазної реакції між ними. Так, за даними [93], серед сумішей LiCoO_2 та LiMn_2O_4 найкращі електрохімічні властивості виявляє суміш складу 50:50 (мол. %); ємність таких матеріалів виявляється вищою, ніж це очікується, виходячи з лінійної адитивності властивостей. Прожарювання цих матеріалів призводить до помітних втрат ємності.

Тверді розчини $\text{LiCoO}_2 - \text{Li}_2\text{MnO}_3$ ($\text{Li}(\text{Co}_{1-x}\text{Li}_{x/3}\text{Mn}_{2x/3})\text{O}_2$; $0 \leq x \leq 1$) також запропоновано у якості активних катодних матеріалів [95,184,185]. Встановлено, що їхні електрохімічні властивості є порівнянними з властивостями LiCoO_2 , хоча ємність і знижується із зростанням x [95]. Однак систематичні дослідження [184] вказують на те, що ємність таких твердих розчинів проходить через максимум при $x = 0,4 \div 0,5$.

LiNiO_2 з низькою ступінню нестехіометричності виявляє ємність 150–160 $\text{mA}\cdot\text{год}/\text{г}$ за умов оборотного циклування, що на 10-30 $\text{mA}\cdot\text{год}/\text{г}$ перевищує ємність LiCoO_2 [99]. Однак електростатичне відштовхування між іонами Li^+ та надлишковими Ni^{2+} у межах одного шару та звуження простору між шарами NiO_2 суттєво обмежує оборотність циклування, якщо склад вихідного нікелату далекий від номінального. Оборотність циклування характерно для стехіометричного LiNiO_2 з невеликою кількістю Ni^{2+} у шарах літію. Утворення матеріалу з низьким вмістом літію Li_xNiO_2 ($x < 0.2$) спричиняє погіршення циклування внаслідок міграції нікелю у позиції літію. Окрім того, утворення Li_xNiO_2 може спричинити каталітичне окислення електроліту [99]. Тому

потрібно приділяти велику увагу синтезу стехіометричного LiNiO_2 з якомога впорядкованішою структурою.

Механізм електрохімічної інтеркаляції-деінтеркаляції кобальтату та нікелату (III) відрізняються. На відміну від LiCoO_2 , літій у $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$ не можна повністю інтеркалювати завдяки структурним перетворенням. Можна зауважити, що широкому застосуванню LiNiO_2 у якості катодного матеріалу перешкоджають складність синтезу стехіометричного нікелату із впорядкованою структурою, необоротні фазові перетворення під час циклування, екзотермічне вивільнення кисню при підвищенні температури та потенційна небезпечність зберігання у зарядженому стані [77,99].

При циклуванні $\text{LiNi}^{2+}_{0,5}\text{Mn}^{4+}_{0,5}\text{O}_2$ оборотність процесу забезпечує редокс-пара $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$, в той час як іони Mn^{4+} залишаються електрохімічно неактивними [146]. Встановлено, що електрохімічні характеристики $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$ залежать від методу синтезу [148]. За робочої напруги 2.8–4.6 В він добре циклується з ємністю ~ 125 $\text{mA}\cdot\text{год}/\text{г}$ [146]. За низької швидкості циклування (C/10) ємність зростає до 200 $\text{mA}\cdot\text{год}/\text{г}$ [147]. Структурні зміни $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$ при циклуванні досліджено у роботах [154,166,167].

1.11. Висновки до першого розділу

Процеси фазоутворення в псевдобінарній системі $\text{Li} - \text{Mn} - (\text{O}_2)$, описані в літературі, вивчалися з використанням твердофазного синтезу та сумісного розкладу солей, а, отже, відносяться до високотемпературних. Натомість даних щодо фазоутворення за нижчих температур відомо небагато. Задля вивчення фазоутворення за низьких температур в системі $\text{Li} - \text{Mn} - (\text{O}_2)$ та для полегшення синтезу змішаних оксидів літію-мангану як прекурсор доцільно використати сполуку, що містить як літій, так і манган і починає розкладатися за невисоких температур, а саме перманганат літію. Продуктами піролізу LiMnO_4 є змішані оксиди $\text{Li} - \text{Mn}$, але, виходячи з літературних даних, можна передбачити їхній фазовий та хімічний склад лише за високих температур

(>600°C). Натомість в системі Li – Mn – (O₂) за нижчих температур описано багато сполук, але вони утворюються різними шляхами та за різних умов. Тому постає необхідність вивчити процеси фазоутворення у псевдобінарній системі Li – Mn – (O₂) на прикладі реакції термічного розкладу перманганату літію в широкому діапазоні температур.

Кожен з наведених в літературі методів синтезу змішаних оксидів в разі їх застосування для вивчення фазового складу останніх мають як свої переваги, так і недоліки. Так, методи газофазного осадження та розпилювального сушіння вимагають складного устаткування та не дозволяють отримувати значні кількості продуктів. Під час мікрохвильового спікання відбувається викид великої кількості газів; прекурсори для золь-гель методів часто містять велику кількість органічних компонентів і не забезпечують високий вихід продукту відносно початкової маси прекурсорів. Деякі варіанти методу сумісного розкладу солей не забезпечують високу гомогенність продуктів. Враховуючи це, постає необхідність розробити метод синтезу, який дозволить точно контролювати катіонний склад оксидів, забезпечить утворення продуктів з високим виходом та гомогенністю, а також не потребуватиме складного обладнання та буде зручним у практичному використанні. Тому доцільно запропонувати метод синтезу оксидів шляхом сумісного розкладу формиатів, оскільки вони містять мінімальну кількість органічних компонентів, що забезпечить високий вихід продукту; топлення формиату літію повинно забезпечити гомогенізацію реакційної суміші. Ці фактори, а також доступність реагентів робить його перспективним для використання у вивченні процесів фазоутворення в оксидних системах Li – Mn – Co (Ni).

Характер, структурні та електрохімічні властивості стабільних фаз в псевдопотрійних системах Li – Mn – M – O₂ ґрунтовно описані переважно лише для ділянок існування гомогенних твердих розчинів із сталою кількістю літію Li(Mn,M)₂O₄ зі структурою шпінелі та Li(M,Mn)O₂ з шаруватою будовою. Дані щодо характеру стабільних фаз в разі виходу складу оксидної системи за межі ділянок гомогенності є нечисленними, і іноді вони суттєво відрізняються у

різних авторів. Літературні відомості щодо фазового складу оксидів в разі змінної кількості літію (для перерізу $\text{LiCoO}_2 - \text{LiMn}_2\text{O}_4$) неповні та уривчасті. Подекуди вони містять суперечливу інформацію (наприклад, утворення Co_3O_4 за наявності значної кількості літію), а, отже, підлягають перевірці. Окрім того, постає необхідність вивчення електрохімічних властивостей багатофазних сумішей оксидів літію-мангану-кобальту, скільки обсяг відповідних літературних даних є дуже незначним та результати зможуть дати інформацію про їхній фазовий склад, ступені окислення атомів d-металів та здатність оборотно вкорінювати літій. Тому метою виконання цієї роботи є ідентифікація фаз, що утворюються в вищевказаних обраних перерізах оксидних систем $\text{Li} - \text{Mn} - \text{M}$ та встановлення залежності фазового складу, нестехіометричності, основних структурних та електрохімічних характеристик від катіонного складу. При цьому реалізується системний підхід до розв'язку цієї задачі: катіонний склад змінюється у всьому можливому інтервалі складу для кожного перерізу для побудови загальної картини фазоутворення у вказаних оксидних системах.

РОЗДІЛ 2

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1. Підготовка прекурсорів

2.1.1. Підготовка реактивів та синтез прекурсорів

Задля встановлення продуктів, що утворюються в системі Li-Mn-O, вивчення механізму їх утворення та визначення оптимальної температури синтезу літій-манганової шпінелі вивчалась твердофазна реакція карбонату літію з оксидом мангану (IV), а також реакція термічного розкладу перманганату літію.

Використано Li_2CO_3 марки "х.ч." та електролітичний $\gamma\text{-MnO}_2$ з вмістом основної речовини не менше 98%. Обидва реагенти попередньо просушувалися при 250 °С протягом двох годин, змішувалися та ретельно перетиралися в агатовій ступці.

Оскільки перманганат літію відсутній у вільному продажу, його отримують з перманганату калію марки "х.ч." та карбонату літію (Merck). Синтез здійснюється в два етапи. На першому отримують розчин манганової кислоти взаємодією перманганату калію з гексафторосилікатною кислотою, на другому розчин кислоти нейтралізують карбонатом літію. Утворений розчин концентрують випарюванням, охолоджують до 8-10 °С льодом, кристали $\text{LiMnO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ відфільтровують та висушують на повітрі. Отриманий таким чином, перманганат літію містить 96 % основної речовини, що встановлено об'ємним методом на вміст активного кисню, як описано нижче.

Розчини нітратів мангану, кобальту або нікелю готували, розчиняючи відповідну сіль марки "ч.д.а." в мінімальній кількості дистильованої води з додаванням одного мілілітра концентрованої нітратної кислоти ("хч") на 100 г розчиненої солі для послаблення гідролізу. Отриманий розчин фільтрували через скляний пористий фільтр (Шотта).

Для синтезу оксидів серії $\text{LiMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_n$ використано гідроксид літію марки "х.ч.". При отриманні зразків інших серій змішаних оксидів Li-Mn-Co (Ni) використовувався карбонат літію марки "ч", який попередньо просушувався при 110°C протягом 1,5 години. Використання карбонату пов'язане з тим, що він не утворює небезпечного пилу на повітрі.

Для добування форміату мангану (II) з відповідного сульфату використовувався гідрокарбонат амонію. Через водний розчин аміаку ($\omega \approx 20\%$, $\rho = 0,9$ г/мл) декілька годин пропускають вуглекислий газ, доки рН отриманого розчину не буде знаходитися в межах $8 \div 9$. Отримували CO_2 взаємодією 10% оцтової кислоти марки "х.ч." та гідрокарбонатом натрію марки "х.ч.". Одержаний вуглекислий газ очищують, пропускаючи через насичений розчин гідрокарбонату натрію в двох склянках Дрекселя, як показано на рис. 2.1. Для ефективнішого використання CO_2 його поглинають спочатку концентрованим ($\sim 20\%$) водним розчином аміаку, а потім розведеним ($\sim 5\%$).

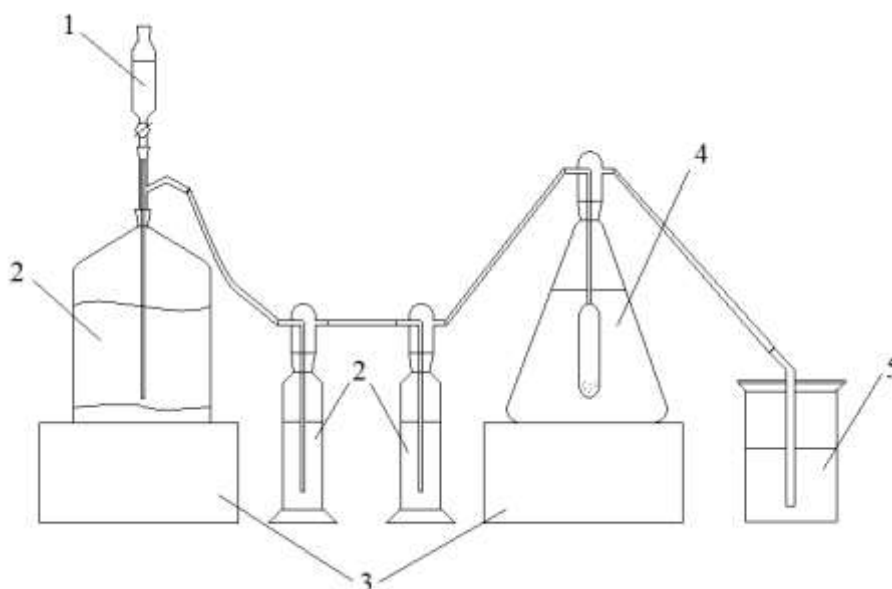


Рис. 2.1 Схема установки для отримання гідрокарбонату амонію:
1 – розчин CH_3COOH (10%); 2 – насичений розчин NaHCO_3 ; 3 – магнітні мішалки; 4 – розчин амаку (20%); 5 – розчин аміаку (5%).

Отриманий розчин гідрокарбонату амонію додають невеликими порціями за інтенсивного перемішування (оскільки відбувається бурхливе виділення

CO₂) до концентрованого розчину сульфату мангану (II) марки "ч.д.а.". Утвореному осаду дають відстоятися, після чого його промивають дев'ять разів декантацією до практично повної відсутності сульфат-іонів (проба з 1М розчином BaCl₂ (1:1) за 15 хвилин не дає якісної реакції) в промивних водах.

Осад основного карбонату мангану вміщують у конічну колбу та додають невеликими порціями 85% мурашину кислоту. Після припинення реакції з'являються білі кристали форміату мангану (II), а розчин над ними буріє. Колбу з утвореною сумішшю залишають на п'ять днів, протягом яких розчин над кристалами форміату набуває світло-рожевого забарвлення. Потім до отриманого розчину додають мурашину кислоту, розчиняють кристали в мінімальному об'ємі дистильованої води та фільтрують. Отриманий розчин форміату мангану (II) має ледь помітне рожеве забарвлення, практично не містить сульфат-іонів (проба з 1 мл розчину Mn(HCOO)₂ з 1 мл 0,1 М BaCl₂ та 1 мл 0,1 М HCl не дає помутніння протягом десяти хвилин) та суспензії MnO₂ (проба з KI та крохмалем в присутності HCl не викликає посиніння).

Розчин форміату нікелю (II) отримують так: до 17 г оксиду нікелю (II) марки "ч.", додають 40-45 мл 85% мурашиної кислоти та 700-800 мл дистильованої води, після чого кип'ятять шість годин зі зворотним холодильником. Інтенсивність кипіння повинна бути невеликою. Розчин змінює забарвлення з чорного до темно-зеленого. Отриманий розчин охолоджують до кімнатної температури та фільтрують крізь скляний пористий фільтр з діаметром пор 16 мкм.

Для приготування стандартних розчинів сульфату кобальту (II) (а також сульфатів мангану (II) та нікелю (II)) використовували CoSO₄·7H₂O марки "ч.д.а." (або MnSO₄·5H₂O марки "ч.д.а." та NiSO₄·7H₂O без кобальту марки "х.ч." відповідно). Наважку (15-20 г) кристалогідрату перетирали з 1 мл 95% H₂SO₄ та обережно нагрівали при 150 °С до повного припинення випаровування кислоти, після чого нагрівали за 500-550°С протягом однієї години. Утворений безводний сульфат охолоджували до кімнатної температури, зважували, переносили до мірної колби на 250 або 500 мл, додавали 0,5 мл 20% H₂SO₄ для

послаблення гідролізу, 100 мл дистильованої води та залишали деякий час до повного розчинення, після чого доводили об'єм розчину дистильованою водою до мітки. Необхідно зазначити, що сульфат мангану (II) розчинявся за хвилину, натомість сульфат кобальту (II) необхідно було залишати на дві доби, а сульфат нікелю (II) – на два тижні до повного розчинення.

Робочий розчин тіосульфату натрію для визначення вмісту кисню готують, розчиняючи наважку 25 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ та 0,1 г Na_2CO_3 у мінімальному об'ємі води з наступним фільтруванням. Отриманий розчин розводять дистильованою водою до 1 л та ретельно перемішують.

Водний розчин крохмалю готують, розчиняючи за нагрівання 0,5 г $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ у 150 мл дистильованої води з додаванням однієї-двох крапель 20% H_2SO_4 , 5 мл гліцерину та 2-3 г водорозчинного крохмалю до появи стійкого помутніння. Утворений розчин повільно охолоджують до кімнатної температури. Невелику кількість осаду, що утворюється під час відстоювання, відокремлюють декантацією. Використовують тільки верхню частину розчину, що відстоявся.

2.1.2. Методи елементного аналізу прекурсорів

З метою встановлення вмісту кобальту та мангану у розчинах нітратів було виконано кількісний аналіз на ці елементи ваговим методом. До наважок розчину нітрату мангану та кристалічного нітрату кобальту в попередньо прожарених та зважених алундових тиглях додавали концентровану сульфатну кислоту та обережно випарювали отримані суміші до припинення виділення пари кислоти. Після цього зразки прожарювали при 450-500 °С дві години, охолоджували до кімнатної температури та зважували на аналітичних терезах. Прожарювання, охолодження та зважування виконали два рази до встановлення сталої маси зразків. Даний метод дозволяє визначати вміст кобальту та мангану з точністю 0,5%.

Вміст літію у $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ визначали об'ємним методом, для чого наважку

розчиняли в невеликій кількості дистильованої води, доводили об'єм розчину до 100 мл, відбираючи для титрування 10 мл. Аліквотний розчин титрували 0,1 М розчином хлоридної кислоти в присутності метилового оранжевого. Точність аналізу становила 1%.

Замість вагового методу визначення кобальту та мангану надалі було використано більш зручні у виконанні об'ємні, які потребують менше часу та дають результати, порівнянні за точністю з ваговим.

Вміст кобальту у розчині його нітрату визначали, вміщуючи аліквотний об'єм аналізованого розчину до хімічного стакану, куди послідовно додавали 10 мл водного розчину сульфосаліцилової кислоти (100 г кислоти на 200 г дистильованої води) та 15 мл аміачно-хлоридного буферного розчину з $\text{pH} = 10 \div 11$, та титруючи його $\sim 0,05$ М розчином гексаціаноферату (III) калію (17 г $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ на 1 л розчину). Точку еквівалентності визначали потенціометрично, за допомогою двох індикаторних електродів – платинового та вольфрамового, та універсального іономіра ЭВ-74. Точний титр розчину $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ встановлювали, титруючи ним стандартний 0,05 М розчин сульфату кобальту. Точність визначення становить 0,7%.

Кількісний аналіз на манган виконували, розчиняючи в хімічному стакані за інтенсивного перемішування 4-6 г $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ марки "ч." у 50-100 мл дистильованої води. До одержаного розчину додають аналізований розчин нітрату мангану, внаслідок чого утворюється білий осад. За допомогою 20% сульфатної кислоти кислотність одержаного розчину доводять до $\text{pH} 9,5-9,6$. Вимірювання pH проводили за допомогою універсального іономіра ЭВ-74 з хлорсрібним та скляним електродами. Отриманий розчин титрують 0,1 Н розчином KMnO_4 з платиновим та вольфрамовим індикаторними електродами. В кінці титрування утворений осад повністю розчиняється. Титрують повільно задля попередження появи осаду MnO_2 ; під час титрування додають 3-7 крапель 20% H_2SO_4 для підтримання кислотності розчину та більшого стрибка потенціалів в точці еквівалентності. Титр розчину KMnO_4 встановлюють за стандартним 0,1 М розчином MnSO_4 . Точність такого визначення становить

2%.

Аналіз на нікель виконували таким чином: до розчину солі нікелю невідомої концентрації або стандартного розчину NiSO_4 ($9 \div 60$ мг Ni) додають 20 мл $\sim 0,1 \div 0,15$ М водного розчину етилендіамінтетраацетату натрію марки "ч.д.а.", 5 мл аміачно-хлоридного буферного розчину з рН $10 \div 11$, доводять об'єм розчину дистильованою водою до 50 мл, перемішують та вимірюють оптичну густину на концентраційному фотоелектричному колориметрі КФК-2МП при 440 ($\epsilon = 17,2$ л·моль⁻¹·см⁻¹) та 590 ($\epsilon = 9,48$ л·моль⁻¹·см⁻¹) нм з довжиною кювет 30 або 50 мм. У якості розчину порівняння використовували розчин усіх вищевказаних реактивів без додавання солі нікелю. Цей метод дозволяє визначити вміст нікелю з точністю до 0,5-1%.

Задля зменшення часу на проведення аналізу на манган та підвищення його точності було використано метод зворотного титрування ЕДТА. За цим методом, до аналізованого розчину солі мангану (II) додають 20-50 мл $\sim 0,1$ М розчину етилендіамінтетраацетату натрію (марки "ч.д.а.", 38 г на 1 л розчину), потім 0,1 г сульфату гідроксиламонію ("ч.д.а.") для попередження окислення мангану, після чого перемішують до повного розчинення. До утвореного розчину додають 15 мл аміачно-хлоридного буферного розчину з рН ≈ 11 та доводять його об'єм до 250-300 мл дистильованою водою, додають 3-4 краплі водного розчину еріохром чорного Т (марки "ч.д.а.", 0,03 г в 20-25 мл води) до появи синього забарвлення розчину. Потім титрують 0,1 М розчином MgSO_4 (з фіксаналу) до зміни забарвлення на червоне. Для встановлення концентрації розчину етилендіамінтетраацетату натрію проводять його титрування з використанням усіх вищезазначених реактивів, не додаючи сіль мангану (II). Точність такого методу становить $\sim 0,8\%$.

Концентрацію розчинів форміату або нітрату нікелю (II) встановлювали фотометричним методом для синтезу зразків усіх серій оксидів. Для синтезу зразків серії $\text{LiMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_n$ аналіз на кобальт у розчині його нітрату виконувався ваговим методом, а для решти серій – об'ємним.

Для отримання сумішей $\text{LiMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_n$ використано ваговий метод

визначення мангану, для зразків серій $\text{LiMn}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_n$, $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{O}_n$ та частини зразків $\text{LiMn}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_n$ — потенціометричне титрування, для іншої частини зразків $\text{LiMn}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_n$, серій LiNiO_n , $\text{Li}_{1+3x}\text{Mn}_{2-2x}\text{Ni}_{2x}\text{O}_n$, $\text{LiMn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_n$ та $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{1,6-1,6x}\text{Co}_{1,6x+0,4}\text{O}_n$ — комплексонометрію. Методи аналізу на манган (П – потенціометричне титрування, К – комплексонометрія), що використовувалися при отриманні оксидів $\text{LiMn}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_n$, наведено у таблиці 2.1.

Таблиця 2.1

Методи визначення мангану в оксидах $\text{LiMn}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_n$

x	Метод	x	Метод	x	Метод
0,2	П	1,3	П	1,7	К
0,4	П	1,4	П, К	1,75	К
0,6	П	1,45	К	1,8	П
0,8	П	1,5	К	1,85	К
1,0	П	1,55	К	1,9	К
1,1	П	1,6	П, К	1,95	К
1,2	П	1,65	К	2,0	П

2.2. Синтез змішаних оксидів

2.2.1. Оксиди Li – Mn

Вихідні суміші Li_2CO_3 та $\gamma\text{-MnO}_2$ готували змішуванням та наступним ретельним перетиранням в агатовій ступці наважок вказаних речовин, після чого ці суміші або піддавали термічному аналізу, або нагрівали в муфельній печі при 800°C на повітрі протягом двох годин. Охолодження до кімнатної температури в останньому випадку відбувалося протягом 12 годин у муфельній печі.

Для отримання продуктів піролізу перманганату літію наважку останнього в алундовому тиглі обережно нагрівають у сушильній шафі при $110\text{-}180^\circ\text{C}$ до перетворення розплаву в сухий залишок. Отриманий чорний

порошок охолоджують до кімнатної температури, подрібнюють, перемелюють та розбивають на окремі зразки. Кожний зразок вміщують в алундовий тигель та витримують 30 хвилин в муфельній печі при температурі 250-800°C, індивідуальній для кожного зразка, а потім виймають і швидко охолоджують на повітрі до кімнатної температури.

2.2.2. Оксиди Li – Mn – Co (Ni)

Метод спільного розкладу нітратів застосовувався для синтезу зразків $\text{LiMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_n$. Так, до наважки розчину $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ у хімічному стакані додають наважку кристалічного $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ та мінімальну кількість дистильованої води до повного розчинення солі. До наважки $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ в окремому стакані додають невелику кількість нітратної кислоти. Утворені розчини об'єднують, перемішують та обережно випарюють в алундових тиглях до припинення виділення NO_2 , після чого зразки прожарюють у муфельній печі за 800 °C на повітрі протягом двох годин. Охолодження зразків до кімнатної температури відбувається повільно разом з піччю.

Методом синтезу оксидів $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{O}_n$ було обрано сумісний розклад форміатів літію, мангану та кобальту. Якщо порівнювати його з методом сумісного розкладу нітратів, то він має переваги: не виділяються токсичні гази під час синтезу, сам синтез потребує менше часу та не відбувається помітної взаємодії між реакційною сумішшю та матеріалом тигля. Порівнюючи його з сучасними варіантами золь-гель методів, можна відзначити значно меншу кількість відновної складової, що дозволяє отримувати більші кількості продуктів, хоча оксиди, отримані сумісним розкладом форміатів, можуть поступатися ступенем гомогенності.

Для отримання оксидів $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{O}_n$ до наважки Li_2CO_3 , попередньо прожареного за 110 °C одну годину, додають 50 мл дистильованої води та за інтенсивного перемішування розчиняють, додаючи краплинами 10 мл 85% мурашину кислоту марки "ч.". Отриманий розчин кількісно переносять у

хімічний стакан та додають наважки розчинів $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ та $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ визначеного складу, 15 мл 85% HCOOH та перемішують. Об'єм утвореного розчину становить 500 мл. Цей розчин розливають у два хімічні стакани на 300-600 мл, потім упарюють до сумарного об'єму 80 мл, після чого за інтенсивного перемішування до гарячого розчину додають 40-50 мл 85% HCOOH , внаслідок чого відбувається спінювання з-за виділення великої кількості газів. Після закінчення реакції спостерігається поява осаду білого чи рожевого кольору. Отриману суміш упарюють досуха до зникнення запаху мурашиної кислоти, після чого перетирають у фарфоровій ступці, вміщують у алундовий тигель та прожарюють протягом двох годин на повітрі у муфельній печі за $800\text{ }^\circ\text{C}$. Вихід на потрібну температуру відбувався у два етапи: спочатку підвищували температуру до $250\text{-}300\text{ }^\circ\text{C}$ протягом двох-трьох годин до повного розкладу форміатної суміші, а потім до $800\text{ }^\circ\text{C}$ з максимальною швидкістю. Охолодження продуктів до кімнатної температури відбувалося протягом дванадцяти годин у печі. Отримані оксиди ретельно перемішували та знову прожарювали при $800\text{ }^\circ\text{C}$ протягом години.

Одержання зразків $\text{LiMn}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_n$ ($1,8 \geq x \geq 0$), $\text{LiMn}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_n$ ($2,0 \geq x \geq 0$) та оксиди LiNiO_n виконували шляхом сумісного розкладу форміатів, як і у випадку отримання $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{O}_n$. Попередній кількісний аналіз на кобальт та манган виконувався об'ємними методами за вищенаведеними методиками.

Оскільки утворення форміатів літію, мангану, кобальту (або нікелю) супроводжується спінюванням та розігріванням реакційної суміші з-за відновлення нітрат-іонів, то постала необхідність одержання форміатної суміші, виключивши присутність нітратів, які потрібно відновлювати. Цього можна досягти, використовуючи форміати мангану та нікелю як реагенти.

Для отримання оксидів $\text{Li}_{1+3x}\text{Mn}_{2-2x}\text{Ni}_{2x}\text{O}_n$ та $\text{LiMn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_n$ до наважки карбонату літію (1,2-4,2 г) додають 20-30 мл дистильованої води та розчиняють при інтенсивному перемішуванні у 10-12 мл 85% мурашиної кислоти, після чого додають визначені об'єми розчинів форміатів мангану (II) та нікелю (II), перемішують та випарюють досуха до зникнення запаху мурашиної кислоти.

Одержані кристали перетирають у фарфоровій ступці до пудроподібного стану, переносять до алундового тигля та прожарюють за температури 800 °С півтори години. Час встановлення необхідної температури – шість годин. Охолодження продуктів до кімнатної температури відбувалося за дванадцять годин у печі. Отримані зразки ретельно перемішували та знову прожарювали при 800 °С дві години. Вихід складає 40÷45 % відносно початкової маси форміатів.

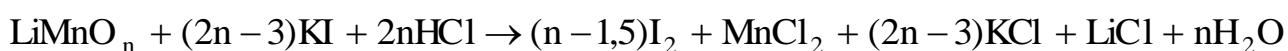
2.3. Методи дослідження змішаних оксидів

2.3.1. Термічний аналіз

Взаємодія Li_2CO_3 з MnO_2 вивчалася методом термічного аналізу з реєстрацією температурних та термогравіметричних кривих за допомогою дериватографа фірми МОМ (Угорщина). Зразки для термічного аналізу масою 300-320 мг у платиновому тиглі нагрівали на повітрі зі швидкістю 6 °С/хв до 900 °С.

2.3.2. Хімічний аналіз

Наважки змішаних оксидів літію-мангану розчиняли у концентрованій хлоридній кислоті в присутності йодиду калію за кімнатної температури:



Утворений йод відтитрують розчином тіосульфату натрію. Таким чином, кількість утвореного йоду еквівалентна зміні ступеня окиснення мангану, що дозволяє визначити загальний вміст кисню.

Визначення вмісту кисню в зразках зводиться до визначення кількості йоду, що виділяється при взаємодії оксиду з йодид-іонами в кислому середовищі. Але в разі виконання аналізу оксидів літію-мангану-кобальту та

літію-мангану-нікелю необхідно враховувати той факт, що вони розчиняються в кислотах важче, ніж оксиди літію-мангану. Тому необхідно підвищувати температуру реакційної суміші та захистити її від впливу кисню повітря.

Так, до наважки оксиду ($\sim 0,08-0,18$ г) у пробірці зі шліфом додають $0,1$ г кристалічного карбонату натрію для створення захисної атмосфери, $4-5$ мл $\sim 50\%$ водного розчину йодиду калію чи йодиду натрію та 5 мл концентрованої хлоридної кислоти ($\rho = 1,117$ г/см³, $\omega = 23,5$ %). Розчин обережно перемішують та після припинення виділення газу герметично закривають за допомогою замазки з суспензії сульфату барію. Пробірки ставлять у термостат та витримують спочатку при 60 °С одну годину, а потім за 70 °С протягом п'ятнадцяти хвилин, час від часу перемішуючи реакційну суміш, після чого охолоджують на повітрі до кімнатної температури.

Отриманий розчин кількісно переносять до конічної колби на 250 мл, розбавляють дистильованою водою до 200 мл та титрують $\sim 0,1$ М розчином тіосульфату натрію з індикатором — водним розчином крохмалю з гліцерином. Для врахування кількості йоду, що виділяється при дії кисню повітря, виконують "холостий" дослід, користуючись усіма вищенаведеними реактивами, не додаючи на початку дослідів наважку оксиду. Точність такого визначення активного кисню становить $\sim 1\%$.

Встановлення концентрації робочого розчину тіосульфату натрію виконують так: у конічну колбу вміщують 25 мл $0,1$ Н розчину дихромату калію (фіксанал), 5 мл $\sim 50\%$ водного розчину йодиду калію чи натрію та 27 мл $0,3$ Н розчину сульфатної кислоти (фіксанал). Одержаний розчин перемішують, розбавляють дистильованою водою до $100-150$ мл і через $5-10$ хв титрують $\sim 0,1$ М розчином тіосульфату натрію з індикатором — водним розчином крохмалю з гліцерином.

Також вибірково виконано хімічний аналіз оксидів на манган, кобальт та нікель за вищенаведеними методиками після розчинення їх у концентрованій хлоридній кислоті. Встановлено, що в межах похибки визначення їхній склад співпадає з номінальним.

2.3.3. Рентгенівські методи

Продукти термічного розкладу LiMnO_4 *in situ* досліджувалися за допомогою рентгенофазового аналізу з використанням рентгенівського дифрактометра X'Pert PRO MPD з детектором PIXcel з геометрією зйомки за Бреггом-Брентано на $\text{CuK}\alpha$ випромінюванні. Досліджуваний зразок попередньо нагрівали в алуновому тиглі при $250\text{ }^\circ\text{C}$ півтори години і тоді встановлювали у дифрактометр. Дифрактограми отримували в інтервалі температур $300\text{-}850\text{ }^\circ\text{C}$ з кроком $50\text{ }^\circ\text{C}$ (швидкість нагрівання між вимірюваннями становила $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{хв}$, час перед початком кожної зйомки – 15 хв). Дані записувались в діапазоні кута 2θ $10\text{-}90^\circ$ з кроком $0,0131^\circ$.

Рентгенофазовий аналіз оксидів Li-Mn-Co та Li-Mn-Ni , а також деяких зразків — продуктів піролізу LiMnO_4 — проводився при кімнатній температурі за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-4-07 ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання, Ni -фільтр для усіх оксидів літію-мангану, літію-мангану-нікелю та зразків серії $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{O}_n$; для зразків серій $\text{LiMn}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_n$ та $\text{LiMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_n$ — на $\text{CoK}\alpha$ -випромінюванні), підключеного через інтерфейс до комп'ютера, що дозволяє проводити зйомку дифрактограм у чисельному вигляді з інтервалом $0,04$ або $0,05^\circ$ в діапазоні кута $2\theta = 10\text{-}90^\circ$; час експонування кожної точки 6 сек . Відхилення від заданого кута при повороті детекторної системи в автоматичному режимі не перевищує $0,01^\circ$. Як зовнішній стандарт використовувався SiO_2 (стандарт 2θ) та Al_2O_3 (стандарт інтенсивності). При розшифровці фазового складу використано базу даних Міжнародного комітету порошкових дифракційних стандартів (JCPDS).

Аналіз профілю рефлексів та розрахунок параметрів кристалічної ґратки проводили з використанням програм Origin Pro 8.0, PowderCell 2.4 та Рентгеноструктурного табличного процесора (RTP) [205].

2.3.4. Електрохімічні тестування

Кількість літію, яка може бути оборотно видалена зі структури оксидів літію-мангану та літію-мангану-кобальту, встановлювалася під час електрохімічних досліджень, що проводили у макетних електрохімічних елементах дискової конструкції типорозміру 2016, які збирали в сухому боксі в атмосфері аргону. Для оксидів складу $\text{LiMn}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_n$ та $\text{LiMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_n$ позитивний електрод формувався нанесенням активної маси (85% (мас.) – досліджуваний зразок, 10% – графітовий порошок KS6 та 5% зв'язуючого полівініліденфториду у N-метил-пірролідоні) на попередньо підготовлену поверхню алюмінієвої фольги з наступним спресовуванням та сушкою при 150 °С. Як електроліт використовувався 1М розчин LiPF_6 у суміші етиленкарбонат-диметилкарбонат (1:1). Для електрохімічних досліджень оксидів $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{1,6-1,6x}\text{Co}_{1,6x+0,4}\text{O}_n$ використовувався інший склад катодної маси: Ф-42Л – 5%, струмопровідною добавкою (графіт) – 10%, та активної речовини – 85% в розрахунку 10-12 мг активного катодного матеріалу на кожний елемент. Для зразків серії $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{1,6-1,6x}\text{Co}_{1,6x+0,4}\text{O}_n$ використано також інший електроліт — перхлорат літію у суміші етиленкарбонат-диметилкарбонат (1:1). Отримані макетні елементи тестували у гальваностатичних (зі швидкістю заряду-розряду 0,1 С та інтервалі напруг 3,0 ÷ 4,5 В для зразків $\text{LiMn}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_n$, $\text{LiMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_n$, $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{1,6-1,6x}\text{Co}_{1,6x+0,4}\text{O}_n$ та для зразків LiMnO_n 2,0 ÷ 4,3 В (отриманого за 550 °С), 3,0 ÷ 4,7 В (отриманого за 850°С)) або потенціодинамічних умовах (для зразків LiMnO_n 2,0 ÷ 4,3 В (отриманого за 550°С), 3,0 ÷ 4,7 В (отриманого за 850 °С); $\text{LiMn}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$ 2,5÷4,7 В, для зразків $\text{LiMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_n$ 3,0 ÷ 4,5 В, розгортка потенціалу 10^{-4} В/с) на автоматичному стенді з комп'ютерним управлінням на базі відділу фізико-хімії іонних систем Міжвідомчого відділення електрохімічної енергетики НАН України та Київського національного університету технологій та дизайну.

2.3.5. ЯМР-спектроскопія

Спектри ЯМР на ${}^7\text{Li}$ було отримано за допомогою спектрометра Bruker Avance III 300 (Ларморова частота 117 МГц), оснащеного зондом для зразків діаметром 1,3 мм. Спектри були зняті при обертанні зразка під магічним кутом з частотами від 40 до 65 кГц. Такі високі частоти обертання були необхідні для розділення більшості сигналів ${}^7\text{Li}$ від низки сателітних ліній. Спектри ${}^7\text{Li}$ були накопичені за більше ніж 2048 повторів сигналу спаду індукції з затримкою релаксації 1 с. Тривалість імпульсу $\pi/2$ становила 1,2 мкс (частота 208 кГц). Температура не регулювалася, а, отже, температура зразка підвищувалася до приблизно 60°C завдяки тертю при частоті обертання 65 кГц.

2.3.6. Скануюча електронна мікроскопія

Характеристика поверхні оксидів проводилася методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) на мікроскопі Philips XL-30 ESEM з напругою 50 кВ, що обладнаний енергодисперсійним рентгенівським (ЕДР) спектрометром.

2.3.7. Атомно-абсорбційний аналіз

Для виконання аналізу наважки оксидів ($\sim 0,1$ г) розчинили за помірною нагрівання в 6 мл концентрованої хлоридної кислоти. Утворені розчини розбавили дистильованою водою до 50 мл, відібрали аліквотний об'єм (2-3 мл) та знову розбавили дистильованою водою до 50 мл, після чого визначали вміст літію, мангану та кобальту в отриманих розчинах методом атомно-абсорбційного спектрального аналізу за допомогою атомно-абсорбційного спектрофотометра SP9 фірми PVE UNICAM на полум'ї ацетилен-повітря.

РОЗДІЛ 3

СИСТЕМА Li – Mn – O

3.1. Хімічна взаємодія в системі $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{MnO}_2$

Вивчення взаємодії карбонату літію та оксиду мангану (IV) необхідне для оцінки можливостей та меж застосування твердофазного синтезу для отримання змішаних оксидів літію-мангану. Отримані дані необхідно враховувати під час розробки методик синтезу змішаних оксидів Li-Mn-Co та Li-Mn-Ni. Тому необхідно встановити кінцеві продукти, що утворюються при нагріванні на повітрі Li_2CO_3 та $\gamma\text{-MnO}_2$ та, по можливості, з'ясувати механізм їхнього утворення.

Виходячи з наведених термограм кількох сумішей, а також реагентів (рис. 3.1), можна стверджувати, що взаємодія повністю завершується при температурі, близькій до 800°C . Графік залежності втрати маси від температури для сумішей різного складу наведено на рис. 3.1б. Як видно з наведеного графіка, втрата маси максимальна для зразків з атомним співвідношенням $\text{Li}/\text{Mn} \geq 2$.

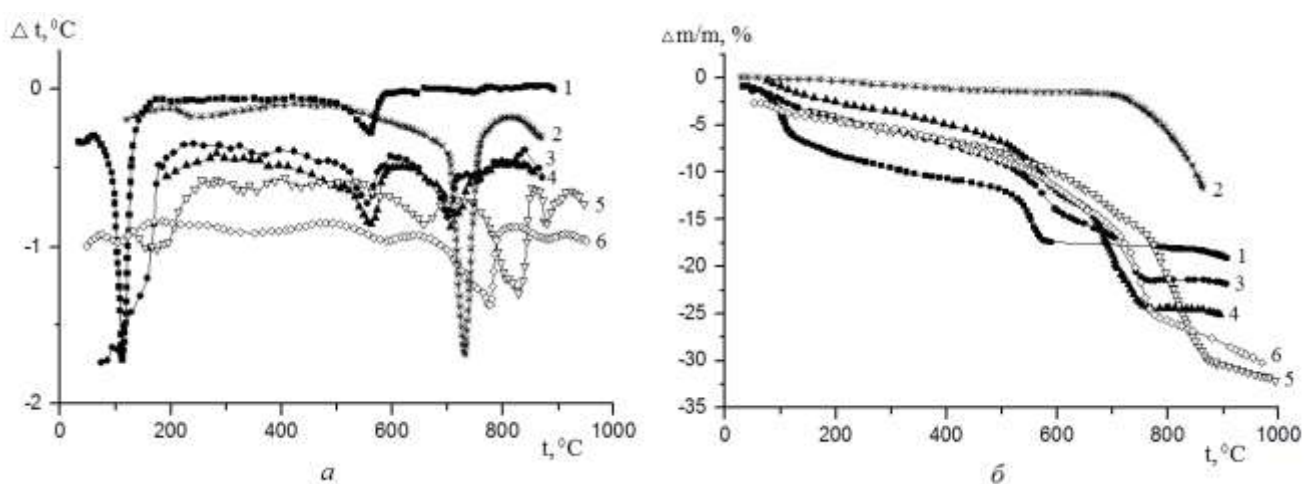


Рис. 3.1 Термограми сумішей Li_2CO_3 , MnO_2 та їх сумішей: ДТА (а) та втрати маси (б); 1 – MnO_2 ; 2 – Li_2CO_3 ; 3 – Li/Mn 1:2; 4 – Li/Mn 1:1; 5 – Li/Mn 2:1; 6 – Li/Mn 3:1

Висновки щодо складу продуктів можна зробити, ґрунтуючись на кінцевій масі зразків за допомогою залежності між відносною втратою маси та початковим складом реакційної суміші, яку наведено на рис. 3.2. Прямі лінії на ньому відповідають теоретично розрахованій втраті маси, якщо ступінь окислення мангану в продуктах реакції становив би +2 (лінія $\text{Li}_2\text{O} - \text{MnO}$), +3 ($\text{Li}_2\text{O} - \text{Mn}_2\text{O}_3$) або +4 ($\text{Li}_2\text{O} - \text{MnO}_2$). Як видно на рис. 3.2, відносна втрата маси зразків із співвідношенням $\text{Li}/\text{Mn} \leq 2$ лежить всередині трикутника $\text{Li}_2\text{O} - \text{Mn}_2\text{O}_3 - \text{MnO}_2$. Отже, середній ступінь окислення атомів мангану в продуктах знаходиться в межах від +3 до +4. Серед цих продуктів відсутній карбонат літію, оскільки на кривих ДТА (рис. 3.1а) немає піків, що відповідають його плавленню при 720 °С. Натомість для зразків з $\text{Li}/\text{Mn} > 2$ на термограмах спостерігається ендотермічний ефект плавлення Li_2CO_3 .

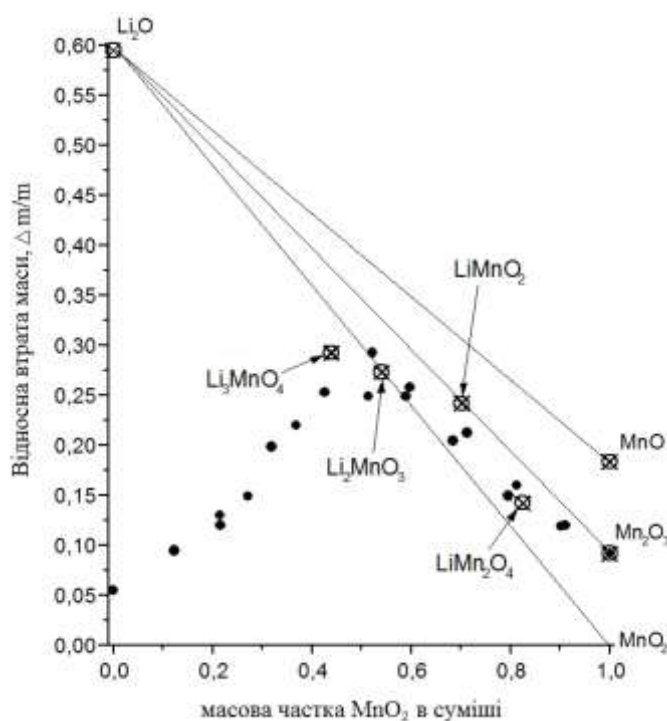


Рис. 3.2 Кінцеві втрати маси сумішей Li_2CO_3 та MnO_2 (900 °С)

Таким чином, кінцевими продуктами взаємодії в сумішах з $\text{Li}/\text{Mn} > 2$ є манганат (IV) та карбонат літію. В суміші за $\text{Li}/\text{Mn} = 2$ утворюється тільки Li_2MnO_3 . За меншого вмісту літію, коли $2 > \text{Li}/\text{Mn} > 0,5$, утворюється суміш

Li_2MnO_3 та LiMn_2O_4 . Утворення інших сполук (манганатів (III) або (V)) не спостерігалось.

Ці висновки підтверджуються даними рентгенофазового аналізу (рис. 3.3), згідно яких в системі Li-Mn-O при 800-900 °С утворюються, в залежності від мольного співвідношення Li/Mn, такі сполуки: LiMn_2O_4 зі структурою шпінелі, якщо масова частка MnO_2 в реакційній суміші становить 80% та моноклінний Li_2MnO_3 , якщо масова частка MnO_2 зменшиться до 50%. За інших співвідношень реагентів утворюються суміші: LiMn_2O_4 з Li_2MnO_3 при 70% MnO_2 та Li_2MnO_3 з карбонатом літію при 35% відповідно.

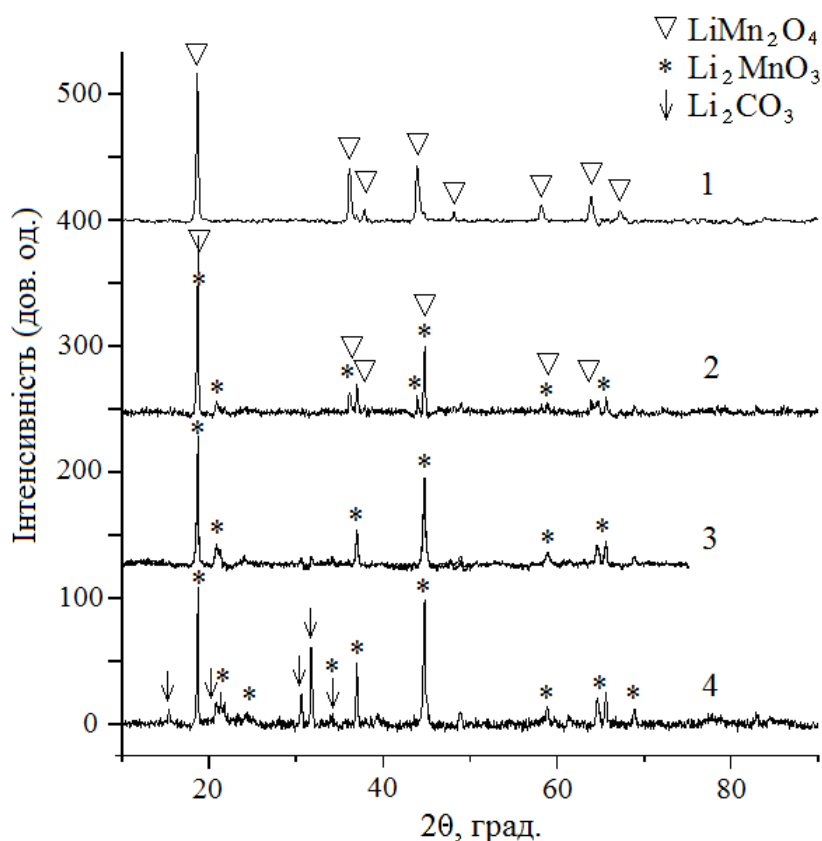


Рис. 3.3 Рентгенограми продуктів взаємодії Li_2CO_3 та MnO_2 : 1 – 80% MnO_2 (LiMn_2O_4); 2 – 70% MnO_2 (Li_2MnO_3 + LiMn_2O_4); 3 – 50% MnO_2 (Li_2MnO_3); 4 – 35% MnO_2 (Li_2MnO_3 + Li_2CO_3)

Реакція синтезу LiMn_2O_4 в цій оксидній системі є складною і відбувається як мінімум у дві стадії, які простежуються на диференціальних кривих температури та втрати маси (рис. 3.4).

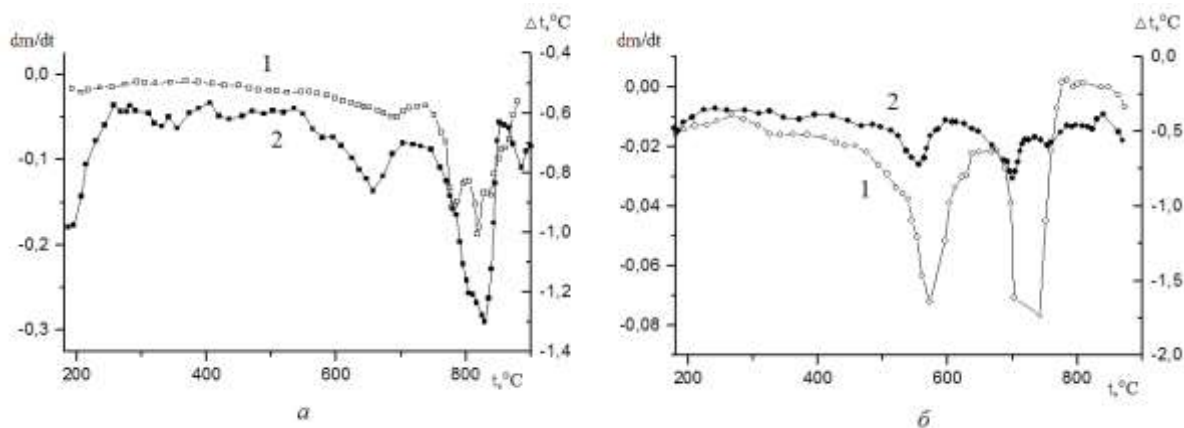
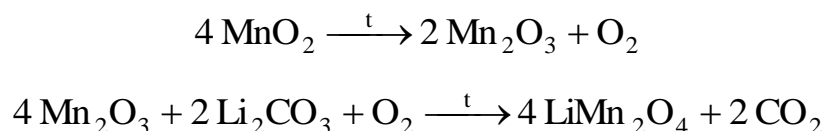
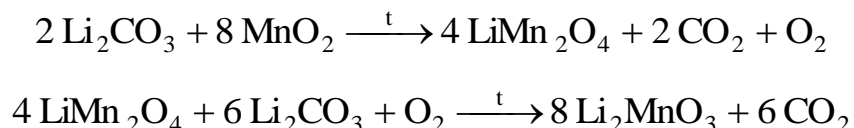


Рис. 3.4 Диференціальні криві втрати маси (1) та температури (2) для зразків із співвідношенням Li/Mn: а – 2:1; б – 1:2

Першою стадією (560-580 °С) є розклад MnO_2 , а другою (720-740 °С) – утворення шпінелі:



Реакція утворення манганату (IV) літію починається за вищих температур і також відбувається у дві стадії при 640-660 °С та 820-850 °С. Реакції, яким би відповідали експериментальні втрати маси, можуть бути записані наступним чином:



3.2. Термічний розклад перманганату літію

Вивчення термічного розкладу перманганату літію здійснювалося з метою встановлення продуктів реакції (як кінцевих, так і проміжних) та

вивчення їх електрохімічних властивостей. Отримані дані можуть використовуватись під час розробки методів синтезу змішаних оксидів, що містять літій та манган, з використанням LiMnO_4 як джерела літію.

Виходячи з результатів рентгенофазового аналізу продуктів розкладу $\text{LiMnO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ на повітрі за різних температур можна зробити висновок, що структура зразків, отриманих за температур, що не перевищують 600°C , відповідає структурі шпінелі (рис. 3.5).

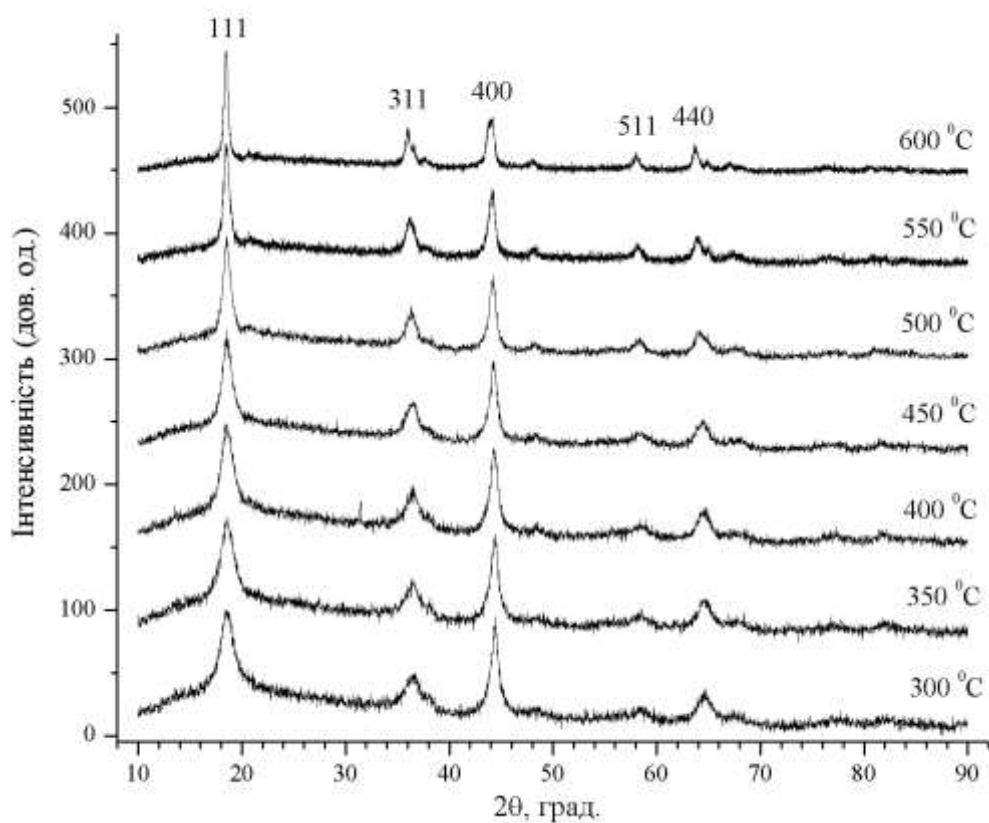


Рис. 3.5 Дифрактограми продуктів розкладу $\text{LiMnO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ при 300-600 °C

Як видно на рис. 3.6, малоінтенсивні лінії фази манганату (IV) літію з'являються за температури 650°C ; їхня інтенсивність зростає при збільшенні температури до 800°C і залишається незмінною при 850°C . Отже, зразки, отримані за температури 650°C або вище, містять дві фази: моноклінного манганату (IV) літію та шпінелі, яка в разі підвищення температури до 800°C стає стехіометричною з формулою LiMn_2O_4 . Як видно на рис. 3.7, стала ґратки шпінельної фази зростає в разі підвищення температури розкладу.

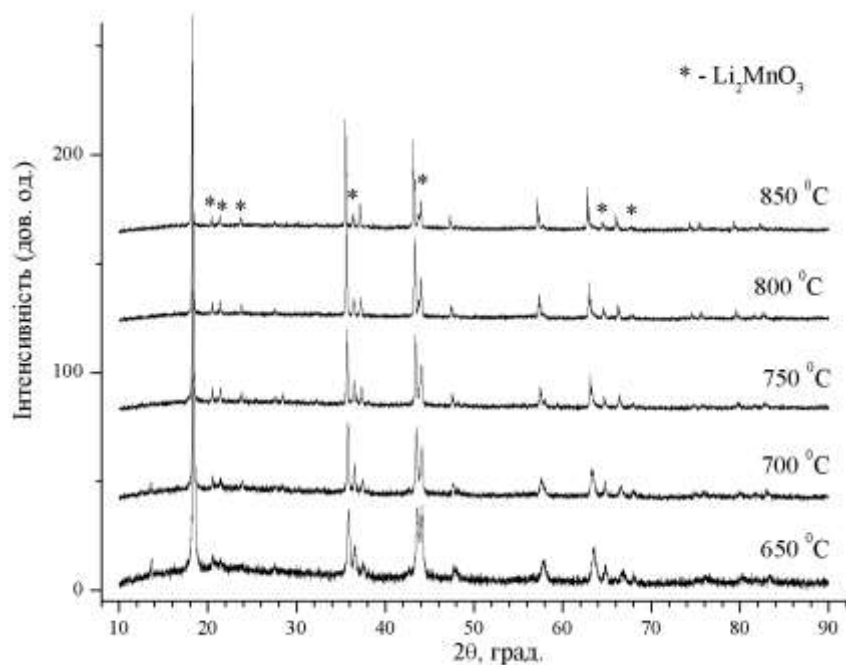


Рис. 3.6 Дифрактограми продуктів розкладу $\text{LiMnO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ при 650-850 °C

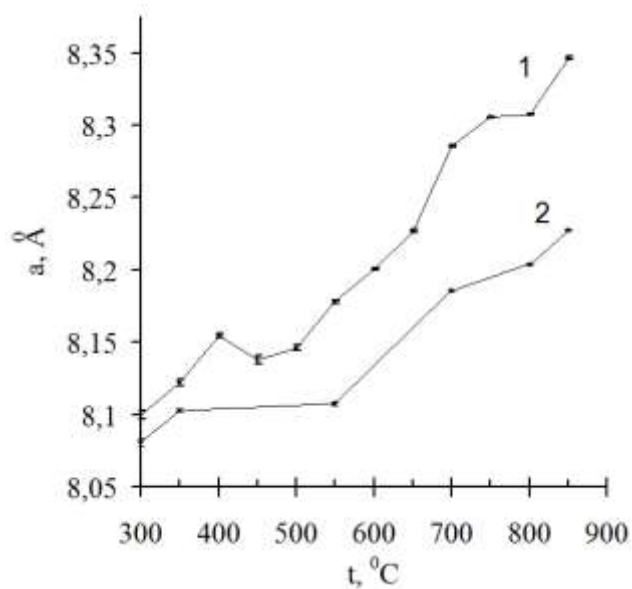


Рис. 3.7 Стала ґратки шпінельної фази в продуктах розкладу $\text{LiMnO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 1 – за вказаної температури (in situ); 2 – при 25 °C

Щоб показати залежність між сталою ґратки шпінелі та її складом, параметр ґратки повинен бути приведений до 25 °C з врахуванням термічного розширення. Тому було обраховано значення відносного збільшення сталої

гратки $\Delta a/a = (a_t - a_{25})/a_t$, де a_t – стала гратки, визначена за вказаної температури, a_{25} – стала гратки за 25°C. Далі було зроблено припущення про те, що значення $\Delta a/a$ знаходяться в лінійній залежності від температури, а вплив зміни її складу з температурою незначний у порівнянні з впливом суто термічного розширення. Експериментальні дані відносного збільшення сталої гратки підтверджують це припущення (рис. 3.8). Тому можна визначити сталі гратки шпінельної фази з поправкою на розширення: $\Delta a/a = kt + b \rightarrow a_{25} = a_t(1 - kt - b)$.

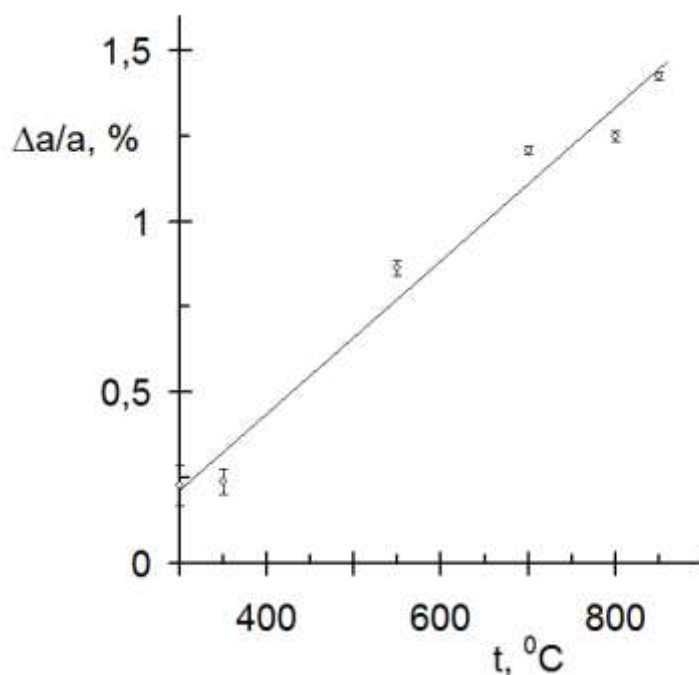


Рис. 3.8 Залежність відносного теплового розширення шпінелі від температури

Після поправки на теплове розширення можна співставити залежності сталої гратки шпінелі та вмісту кисню в зразках від температури розкладу (рис. 3.9). Як видно на рис. 3.9, параметр гратки шпінелі досягає мінімуму при 500 °C, що відповідає максимуму вмісту кисню, обчисленого за результатами хімічного аналізу. За винятком двох початкових (300 та 350 °C) та кінцевої температури (850 °C) спостерігається співвідношення значень сталої гратки із вмістом кисню.

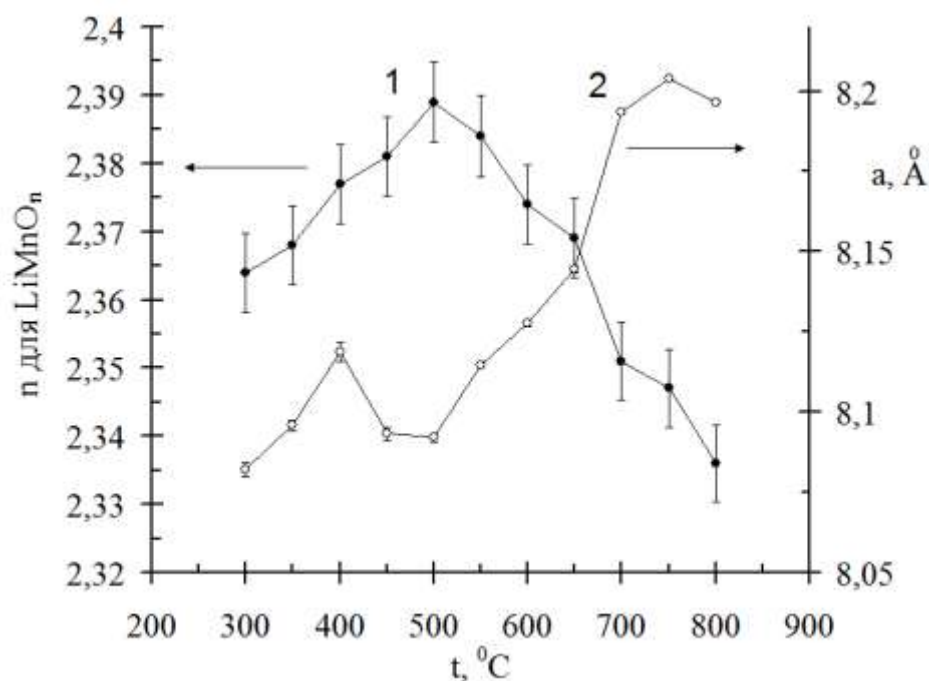


Рис. 3.9 Вміст кисню (1) та стала ґратки шпінельної фази після поправки на теплове розширення (2) у продуктах піролізу $\text{LiMnO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Щоб пояснити це співвідношення, представимо формулу утвореної шпінелі у вигляді $\text{Li}_a[\text{Li}_{2-b}\text{Mn}_b]\text{O}_4$ ($a = 2b - 2 > 1$ для монофазних зразків), де атоми мангану займають частину октаедричних позицій, а атоми літію повністю займають тетраедричні позиції 8a, решту октаедричних позицій 16d та частину додаткових міжвузлових тетраедричних позицій. Оскільки кількість атомів літію в тетраедричних позиціях $a > 1$, можна розглядати ці сполуки як зверхстехіометричні шпінелі, на відміну від нормальних AB_2O_4 , де атоми А займають тільки тетраедричні позиції 8a.

Параметр ґратки нестехіометричної шпінелі $\text{Li}_a[\text{Li}_{2-b}\text{Mn}_b]\text{O}_4$ повинен залежати від а) середнього ступеня окислення мангану; в разі його зменшення вона повинна зростати з-за збільшення середнього радіуса катіонів мангану ($r(\text{Mn}^{4+}) = 0,53$; $r(\text{Mn}^{3+}) = 0,58 \text{ \AA}$) та б) від кількості "зверхстехіометричного" літію в тетраедричних позиціях 1-a; в разі його збільшення зменшується середня відстань між іонами літію, а, отже, зростатимуть сили міжкатіонного відштовхування та стала ґратки.

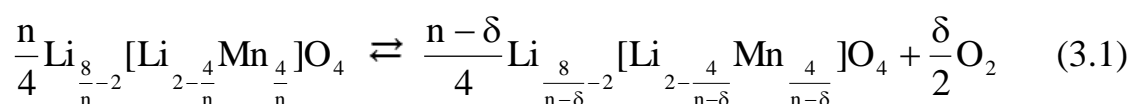
Таким чином, процес піролізу $\text{LiMnO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ можна описати так: спочатку

утворюється шпінельна фаза за температур, нижчих ніж 300 °С, за рівнянням:



Формулу продукту можна записати у шпінельній формі як $\text{Li}_{\frac{8}{n}-2} [\text{Li}_{2-\frac{4}{n}} \text{Mn}_{\frac{4}{n}}] \text{O}_4$.

Під час подальшого нагрівання до 300 °С шпінель виділяє кисень без зміни фазового складу:



В разі підвищення температури зменшується середній ступінь окислення мангану, відбувається міграція катіонів літію в додаткові тетраедричні позиції і, як наслідок, зростає стала ґратки шпінелі. Така залежність спостерігається в інтервалі температур 500-750 °С. За вищих температур утворюється еквімолярна суміш із Li_2MnO_3 та стехіометричної шпінелі LiMn_2O_4 , і зазначена залежність вже не має місця. За температур 300-500 °С вміст кисню зростає, а, отже, стала ґратки повинна зменшуватися. З рис. 3.9 видно, що точки при 300 та 350 °С випадають з цієї залежності ймовірно з-за сповільнення швидкості встановлення рівноваги (3.1).

Вихід одного атома літію з октаедричної позиції за рівнянням 3.1 призведе до появи додаткового атома літію в тетраедричній позиції та вивільнення кисню. Схематично це можна подати так:



Припускаючи, що рівновага 3.2 встановлюється в інтервалі температур 500-700°C, і беручи до уваги те, що парціальний тиск кисню є сталим, можна розрахувати тепловий ефект цієї реакції ($3,9 \pm 0,5$ кДж/моль), побудувавши

графік залежності логарифма константи рівноваги $K = \frac{[\text{Li}_{\text{тетр}}]}{[\text{Li}_{\text{окт}}]}$ від оберненої температури (рис. 3.10).

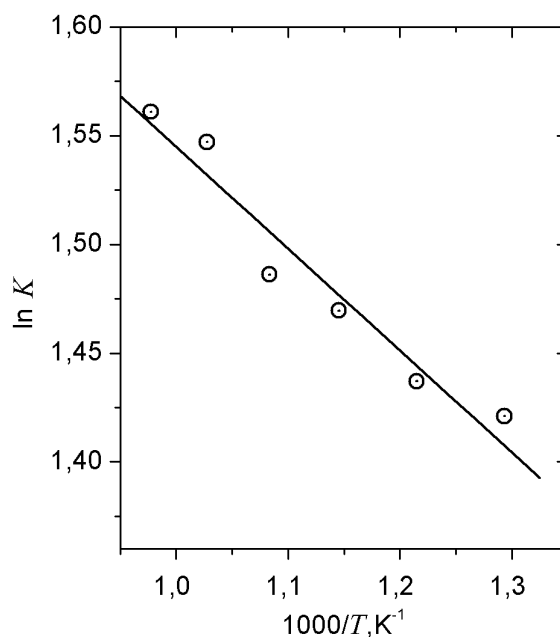


Рис. 3.10 Арреніусівська залежність логарифма константи рівноваги реакції 3.2 від оберненої температури

Електрохімічні дослідження продуктів піролізу LiMnO_4 як активного компоненту катодного матеріалу показують, що високотемпературний зразок ($850\text{ }^\circ\text{C}$) виявляє типову поведінку стехіометричної шпінелі LiMn_2O_4 з двома максимумами на циклічних вольтамперних кривих близько 4 В, які видно на рис. 3.11, або двох плато на гальваностатичних кривих (рис. 3.12). Експериментальне значення ємності для високотемпературного зразка (~ 50 (мА·год)/г) нижча, ніж очікувалася для еквімолярної суміші LiMn_2O_4 та Li_2MnO_3 (89 (мА·год)/г), що пояснюється блокуванням кристалів шпінелі електрохімічно неактивним манганатом.

Для зразка, отриманого за $500\text{ }^\circ\text{C}$, спостерігається максимум на вольтамперній кривій (рис. 3.11), що відповідає оборотній інтеркаляції "зверхстехіометричного" літію. Згідно до результатів гальваностатичного циклування в області 2÷4,5 В (рис. 3.12), оборотна ємність зразка становить 63÷65 (мА·год)/г, що добре узгоджується з розрахованим значенням 62

(мА·год)/г.

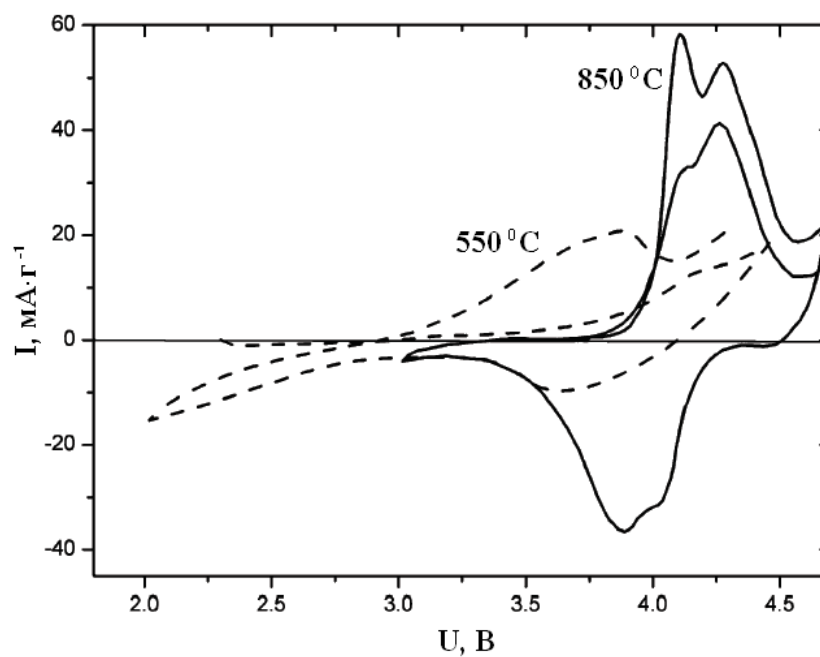


Рис. 3.11 Циклічна вольтамперограма продуктів піролізу перманганату літію; швидкість розгортки потенціалу 0,1 мВ/с.

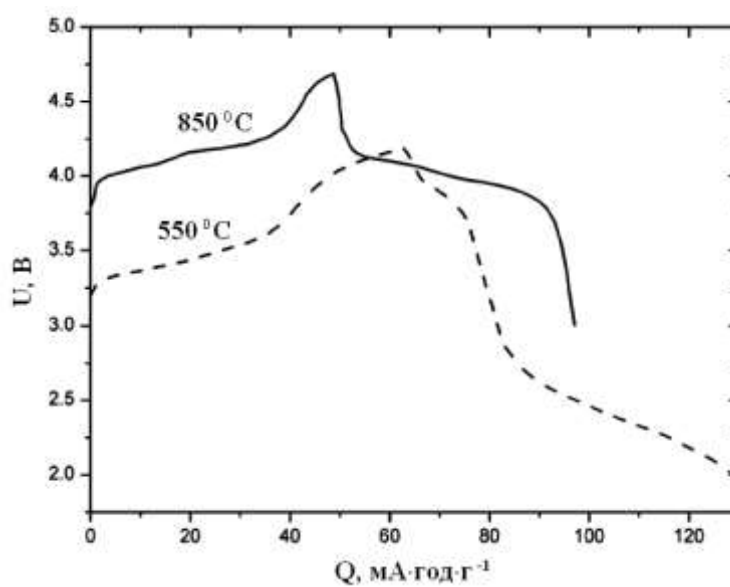


Рис. 3.12 Гальваностатичні криві продуктів піролізу перманганату літію, питомий струм 12 мА/г.

3.3. Висновки до третього розділу

Результати експериментальних досліджень, описані в даному розділі, опубліковані у наукових працях [196,197].

При нагріванні на повітрі суміші Li_2CO_3 та MnO_2 до $900\text{ }^\circ\text{C}$ утворюються LiMn_2O_4 та Li_2MnO_3 , якщо реакційна суміш містить від 50 до 80% MnO_2 . За більшого вмісту MnO_2 утворюється суміш LiMn_2O_4 та Mn_2O_3 , за меншого – Li_2MnO_3 та надлишковий карбонат літію. Інші відомі сполуки системи Li-Mn-O нестабільні при нагріванні до $800\text{-}850\text{ }^\circ\text{C}$ за атмосферного тиску кисню і повинні розкладатися з утворенням вказаних вище стабільних сполук.

Процеси утворення змішаних оксидів літію-мангану шляхом твердофазного синтезу практично завершуються в інтервалі температур $800\text{-}850\text{ }^\circ\text{C}$, тому доцільно проводити синтез заміщених шпінелей на основі LiMn_2O_4 у цьому температурному інтервалі.

Кінцевими продуктами розкладу $\text{LiMnO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ за температур, вищих за $700\text{ }^\circ\text{C}$, є еквімолярна суміш LiMn_2O_4 та Li_2MnO_3 . За нижчих температур утворюються електрохімічно активні сполуки зі структурою зверхстехіометричної шпінелі $\text{Li}_a[\text{Li}_{2-b}\text{Mn}_b]\text{O}_4$. Визначено тепловий ефект реакції розкладу даних шпінелей ($3,9 \pm 0,5$ кДж/моль). Питома енергія та ємність зверхстехіометричних шпінелей надто низькі для практичного застосування у літій-іонних акумуляторах.

РОЗДІЛ 4

ОКСИДНА СИСТЕМА Li – Mn – Co

4.1. Оксиди $\text{LiMn}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_n$

Рентгенограми оксидів $\text{LiMn}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_n$ у межах складу $2,0 \geq x \geq 1,05$ (рис. 4.1) показують, що при 800°C утворюються монофазні зразки зі структурою нормальної шпінелі $(\text{Li})_{8a}[\text{Mn}_x\text{Co}_{2-x}]_{16d}\text{O}_4$.

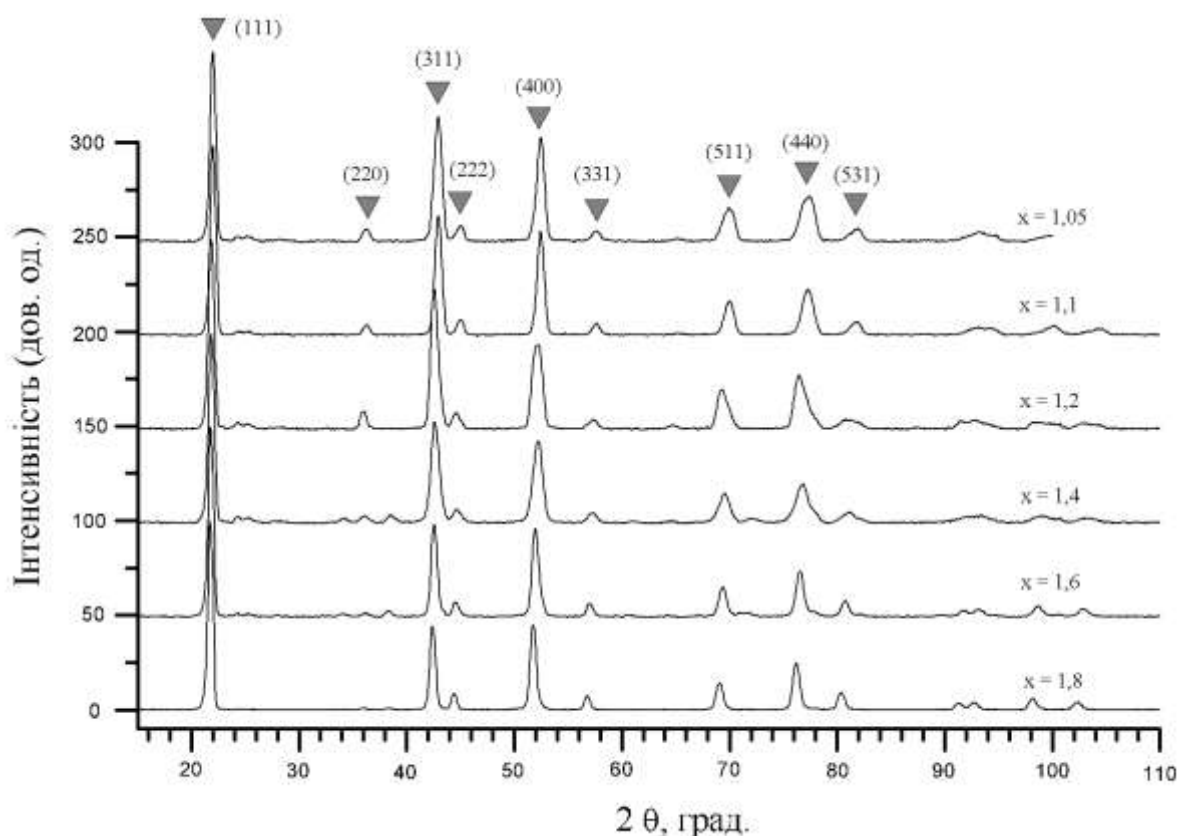


Рис. 4.1 Дифрактограми заміщених шпінелей $\text{LiMn}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_n$ ($1,8 \geq x \geq 1,05$)

У разі зростання вмісту кобальту відбувається зміщення всіх ліній на дифрактограмах у бік більших кутів, що відповідає зменшенню сталої ґратки (рис. 4.2а), а, отже, і об'єму елементарної комірки відповідно до правила Вегарда (рис. 4.2б), що узгоджується з літературними даними [26-30,36,38,41,61-63]. Окрім того, на дифрактограмах з'являється лінія (220) при $2\theta \approx 36^\circ$, що свідчить про перехід частини катіонів кобальту у тетраедричні

позиції 8a, витісняючи звідти катіони літію у позиції 16d, згідно даних [25,26,28,29,41].

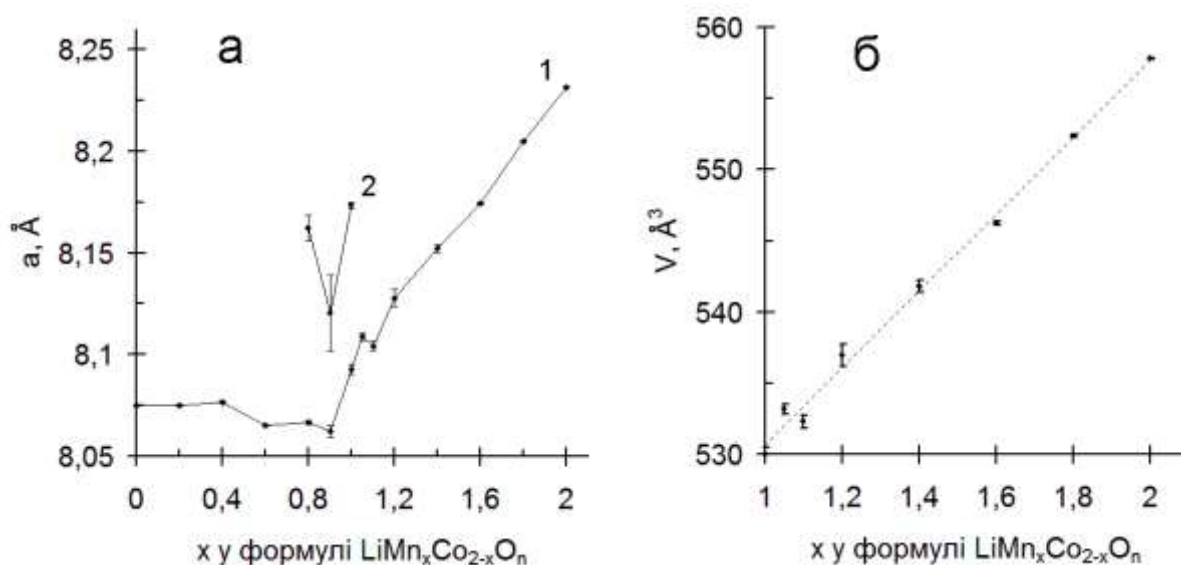


Рис. 4.2 Залежність сталої ґратки (а) та об'єму комірки в ділянці гомогенності (б) шпінельних фаз від складу системи $\text{LiMn}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_n$ (1,2 – сталі ґратки різних фаз в суміші)

Таблиця 4.1

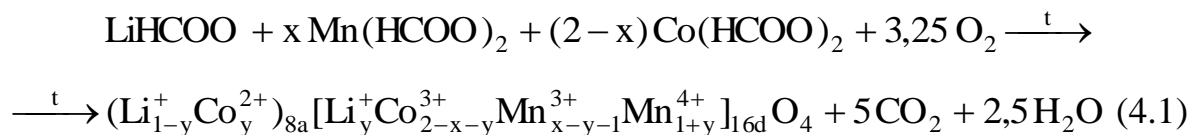
Відношення інтенсивностей $I(220)/I(400)$ та півширини ліній на рентгенограмах шпінелей $\text{LiMn}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$

x	$I(220)/I(400)$	Півширини ліній (hkl), град. 2θ		
		(111)	(311)	(400)
1,8	0	0,513	0,542	0,592
1,6	0,034	0,525	0,582	0,676
1,4	0,056	0,570	0,793	0,901
1,2	0,125	0,566	0,717	0,919
1,1	0,089	0,561	0,655	0,675
1,05	0,109	0,561	0,739	0,734

Зростання ступеня зайнятості позиції 8a катіонами кобальту підтверджується збільшенням відношення $I(220)/I(400)$ (таблиця 4.1). Вплив переважної орієнтації кристалів не повинен сильно змінювати це відношення

завдяки високій симетрії кристалів кубічної сингонії.

Таким чином, процес синтезу заміщених кобальтвмісних шпінелей $\text{LiMn}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$ ($2,0 \geq x \geq 1,05$) можна подати наступним сумарним рівнянням:



Виходячи з рівняння (4.1), можна стверджувати, що із зростанням вмісту кобальту співвідношення $\text{Mn}^{3+}/(\text{Mn}^{3+} + \text{Mn}^{4+})$ повинно зменшуватися, а, отже, за температури синтезу (800°C) зростає можливість втрати кисню і утворення дефектних шпінельних структур. Це підтверджується результатами редокс-титрування (рис. 4.3). На рентгенограмах це позначається через збільшення значень півширин ліній (табл. 4.1)

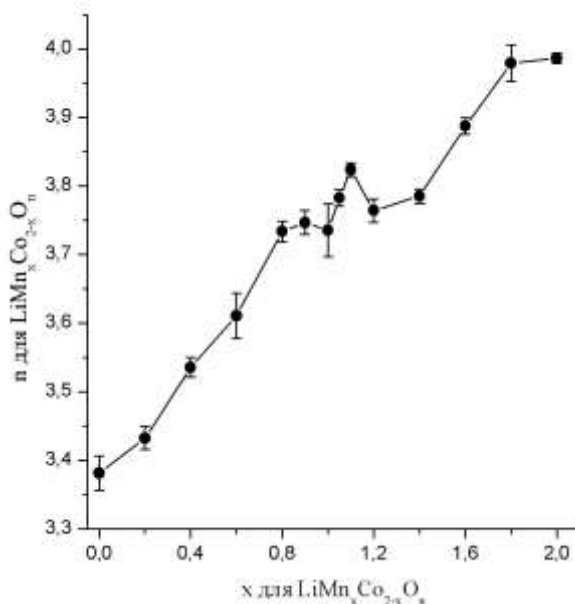


Рис. 4.3 Загальний вміст кисню в сумішах $\text{LiMn}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_n$

Окрім того, граничний ступінь заміщення мангану на кобальт залежить від ступеня зайнятості позиції 8a катіонами кобальту і складає $x_{\text{мін}} = 1 + y$. Отже, монофазні зразки оксидів зі шпінельною структурою утворюються в межах зміни складу $2,0 \geq x \geq 1 + y$, де y становить приблизно 0,05.

У разі підвищення вмісту кобальту в інтервалі складу $\text{LiMn}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_n$ $1,0 \geq x \geq 0,6$ на рентгенограмах (рис. 4.4 та 4.5) спостерігається часткове розщеплення ліній (511) при $2\theta \approx 70^\circ$, (440) $2\theta \approx 77^\circ$ та (531) $2\theta \approx 82^\circ$ на два компоненти. Це пояснюється співіснуванням двох фаз зі шпінельною структурою та близькими значеннями параметрів ґратки (рис. 4.2).

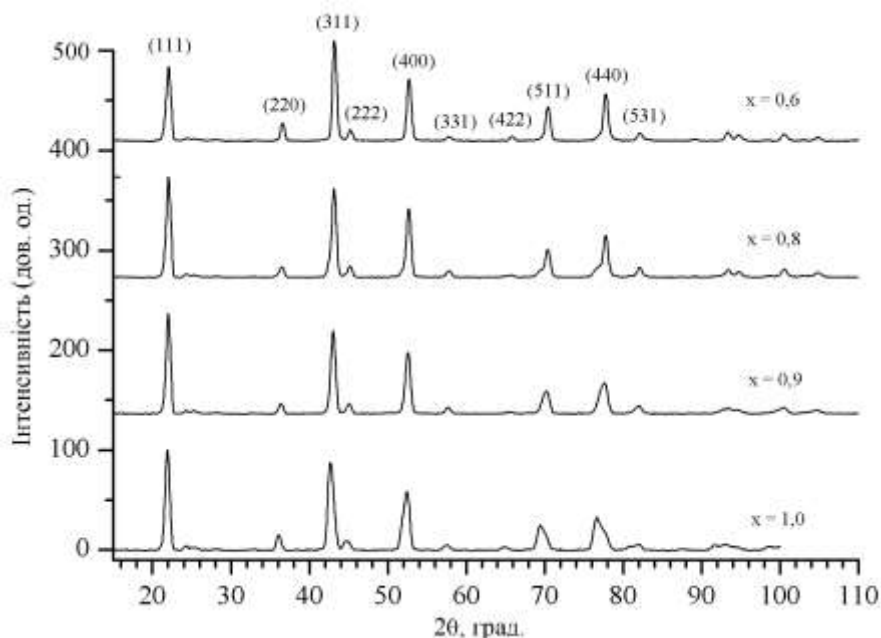


Рис. 4.4 Рентгенограми сумішей $\text{LiMn}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_n$ ($1,0 \geq x \geq 0,6$)

У разі зростання вмісту кобальту інтенсивність компоненти під більшим кутом зростає, а під меншим — зменшується, як показано на рис. 4.5.

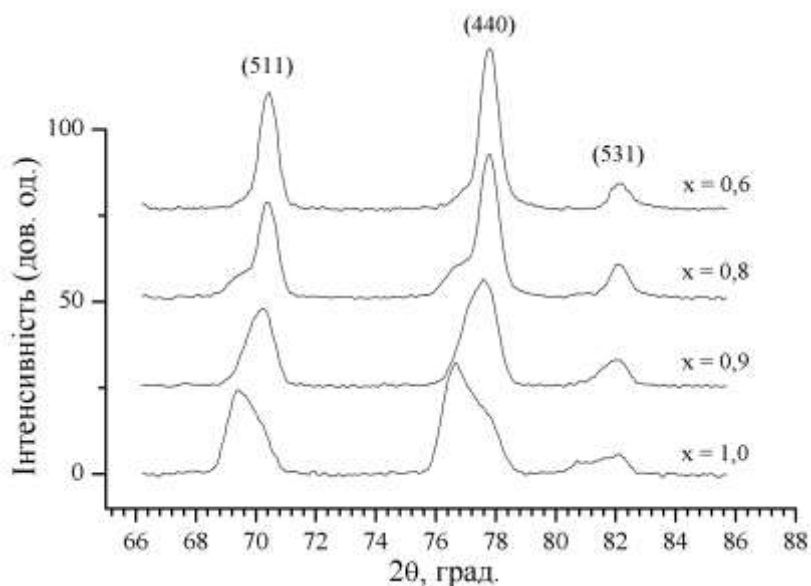
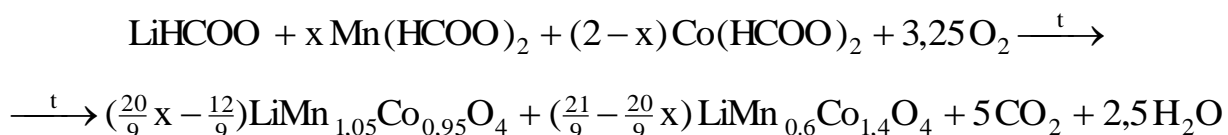


Рис. 4.5 Рентгенограми $\text{LiMn}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_n$ ($1,0 \geq x \geq 0,6$) при $2\theta = 66 \div 86^\circ$

Тому можна дійти висновку, що зміна загального складу системи відбувається за рахунок зміни кількісного співвідношення двох крайніх представників шпінелей цього ряду: $\text{LiMn}_{1,05}\text{Co}_{0,95}\text{O}_4$ та $\text{LiMn}_{0,6}\text{Co}_{1,4}\text{O}_4$, що дозволяє в першому наближенні представити сумарний процес утворення фаз наступним рівнянням:



Визначення вмісту кисню дозволяє переписати формулу другої шпінельної фази як $\text{Li}_{1,11}\text{Mn}_{0,66}\text{Co}_{1,56}\text{O}_4$, а формулу першої шпінелі з більшою кількістю дефектів як $\text{LiMn}_{1,05}\text{Co}_{0,95}\text{O}_{4-\delta}$, якщо знехтувати можливим обміном катіонів між цими двома фазами в сумішах.

У межах складу $0,4 \geq x \geq 0$ системи $\text{LiMn}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_n$ рентгенограми (рис. 4.6) показують утворення двох фаз: шпінельної та шаруватої зі структурою $\alpha\text{-NaFeO}_2$.

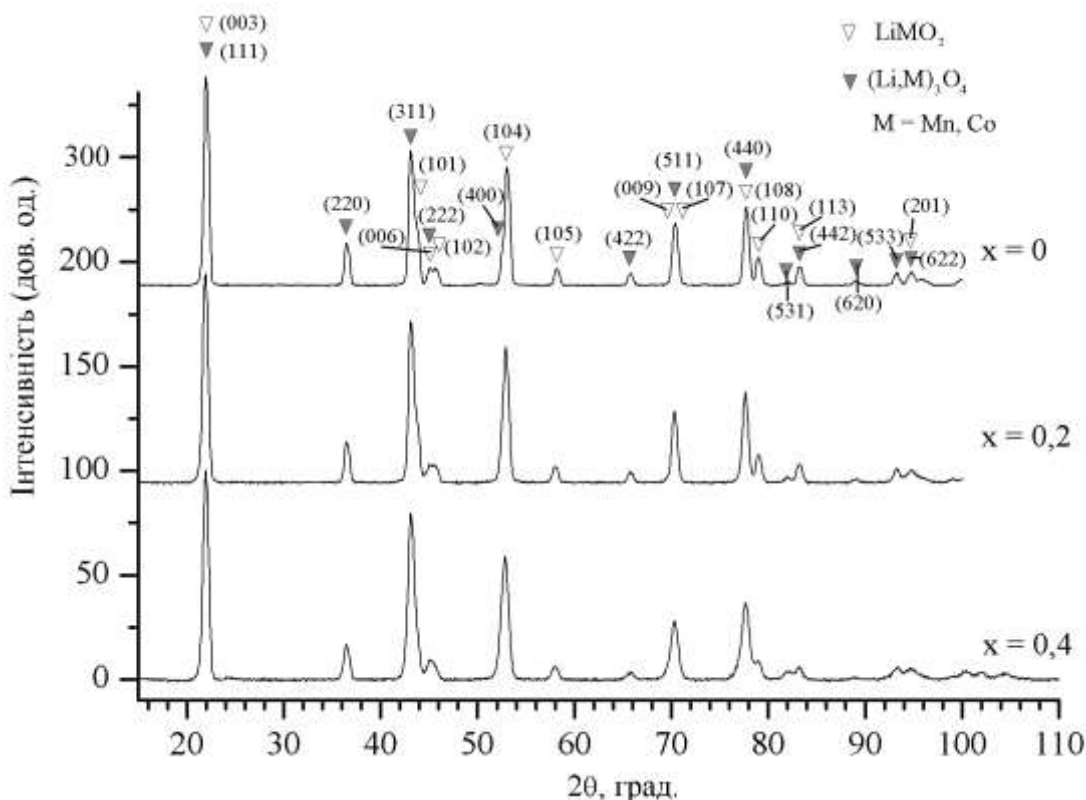


Рис. 4.6 Дифрактограми зразків $\text{LiMn}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_n$ ($0,4 \geq x \geq 0$)

При зменшенні x зростає інтенсивність ліній шаруватої фази, і при $x = 0$ рентгенограма містить дифракційні максимуми двох фаз: шпінелі Co_3O_4 та шаруватого LiCoO_2 . Стала ґратки шпінельної фази майже не змінюється при зменшенні x (рис. 4.2), як і параметри ґратки шаруватої (табл. 4.2).

Таблиця 4.2

Параметри ґратки $\text{Li}(\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$ при $\text{Li} : (\text{Mn} + \text{Co}) = 1 : 2$

x для $\text{LiMn}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_n$	a , Å	c , Å	c/a
0,4	2,814(3)	14,10(8)	5,01(3)
0,2	2,813(8)	14,11(9)	5,01(8)
0	2,813(8)	14,04(9)	4,99(3)

Визначення вмісту кисню показує зменшення його кількості в разі зростання вмісту кобальту. Враховуючи утворення шпінелей $\text{Li}_{1,11}\text{Mn}_{0,66}\text{Co}_{1,56}\text{O}_4$ при $x = 0,6$ та Co_3O_4 при $x = 0$, можна зробити висновок про зменшення вмісту літію та мангану в шпінельній фазі при зростанні вмісту кобальту. Літій при цьому витрачається на утворення шаруватого LiMO_2 ($M = \text{Co}, \text{Mn}$), кількість якого повинна зростати, що показано експериментально. Окрім вищезазначених фаз, на дифрактограмах наявні малоінтенсивні лінії домішкової фази манганату (IV) літію при $2\theta \approx 24,3$ та $25,2^\circ$, який з'являється у межах зміни складу $1,6 \geq x \geq 0,6$. Припускаємо, що його поява пов'язана не з відхиленням складу оксидів від співвідношення $\text{Li} : (\text{Mn} + \text{Co}) = 1 : 2$, а з зростанням часу встановлення рівноваг (завдяки наявності більшої кількості катіонів різних видів) або встановленням в системі складніших фазових рівноваг, ніж зазначалося вище.

Оксиди $\text{LiMn}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$ дозволяють провести зворотне циклування, причому зразки з відносно невеликим вмістом кобальту ($1,6 \leq x \leq 2$) поведуться аналогічно до незаміщеного LiMn_2O_4 , що простежується за формою заряд-розрядних гальваностатичних кривих (рис. 4.7 а), які мають два плато при 4 та 4,2 В відносно літію. При зростанні вмісту кобальту плато на цих кривих стають менш помітними, як це видно на рис. 4.7 б, що свідчить про значний внесок Co^{3+} у електрохімічну активність. Така ж тенденція простежується і за

формою вольтамперних кривих (рис. 4.8): при зростанні вмісту кобальту два піка при 4 та 4,2 В поступово з'єднуються в один при 4,1-4,2 В. Заряд-розрядні криві для гетерогенних зразків (рис. 4.7 в та г) подібні до кривих для LiCoO_2 , хоча два плато на них спостерігаються навіть для зразка при $x = 0,4$, що свідчить про електрохімічну активність як шаруватої, так і шпінельної фази.

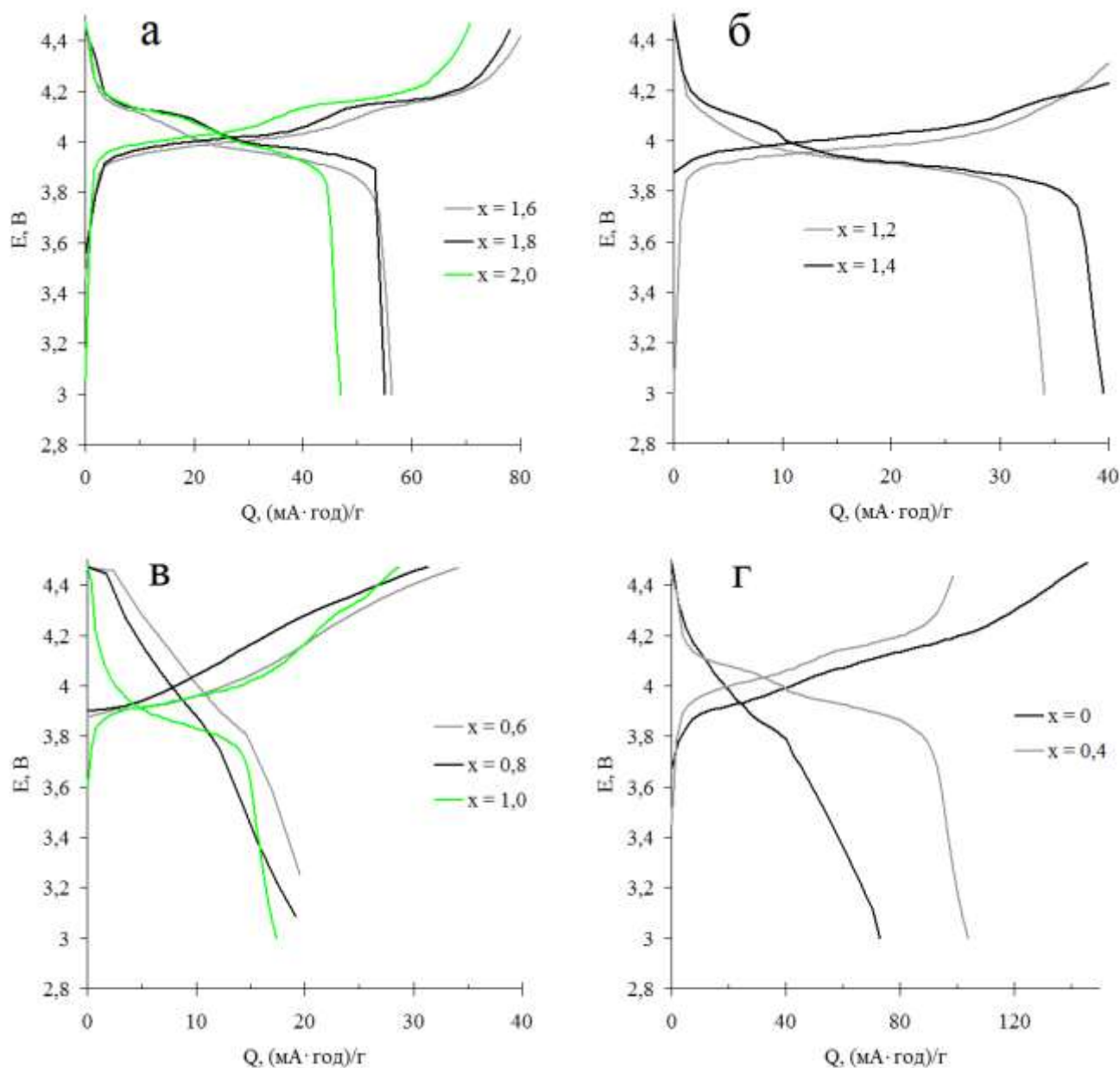


Рис. 4.7 Розряд-зарядні криві зразків перерізу $\text{LiMn}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_n$

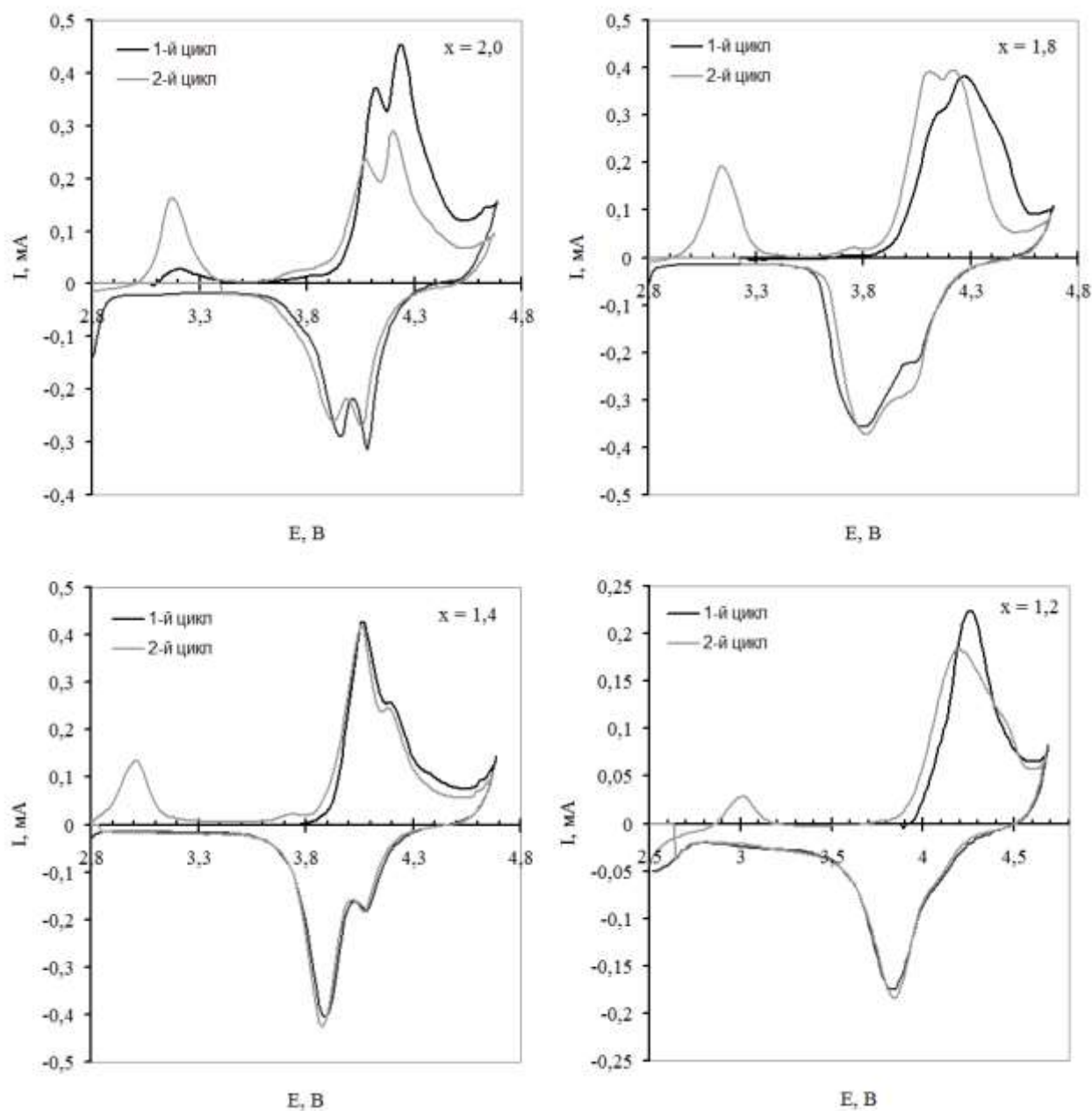


Рис. 4.8 Циклічні вольтамперограми шпінелей $\text{LiMn}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$ ($1,2 \leq x \leq 2$)

Під час заміщення атомів мангану на кобальт у структурі LiMn_2O_4 ємність утворених монофазних шпінелей змінюється немонотонно – спочатку зростає в разі збільшення вмісту кобальту, а після досягнення складу $\text{LiMn}_{1,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_4$ зменшується, як показано на рис. 4.9 а. Відповідно до отриманих даних, при зміні складу шпінелі з LiMn_2O_4 до $\text{LiMn}_{1,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_4$ питома ємність матеріалу зростає з 70,8 до 81,6 (мА·год)/г. Менша ємність цих шпінелей порівняно з теоретичною (крива 3 на рис. 4.9 а розрахована за припущення, що

електрохімічна активність обумовлена переходами $\text{Mn}^{+3} \rightarrow \text{Mn}^{+4}$ та $\text{Co}^{+3} \rightarrow \text{Co}^{+3,5}$) пояснюється специфікою методу синтезу або поведінки електроліту.

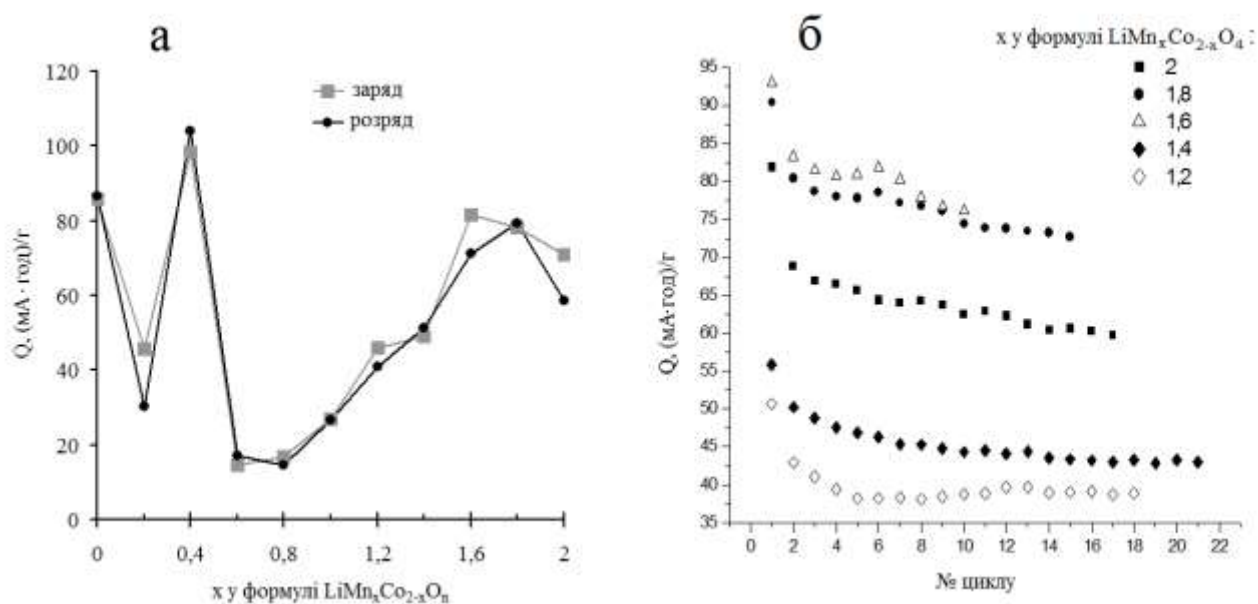


Рис. 4.9 Зміна питомої ємності $\text{LiMn}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_n$ на п'ятому циклі в залежності від складу катодного матеріалу (а) та під час циклування (б)

Розрахунок теоретичної ємності в ділянці співіснування двох шпінельних фаз ($0,6 \leq x \leq 1,0$ крива 2 на рис. 4.9 а) ґрунтувався на таких припущеннях: 1) усі атоми мангану перебувають в ступені окислення +4 і не є електрохімічно активними; 2) частина кобальту знаходиться в ступені окислення +2 і також електрохімічно неактивна та 3) вся ємність забезпечується лише за рахунок переходу $\text{Co}^{+3} \rightarrow \text{Co}^{+3,5}$ для оксиду $\text{LiMn}_x\text{Co}_a\text{Co}_b\text{O}_n$ (експериментальні значення n подано на рис. 4.3). Як це видно з рис. 4.9 а, така ситуація реалізується тільки для зразка при $x = 0,4$. Усі інші зразки показують значно менші ємності, оскільки повинні містити компоненти, збіднені на літій (наприклад Co_3O_4), що не можуть бути електрохімічно активними. Натомість електрохімічно активні компоненти можуть блокуватися кристалами неактивних фаз та містити мало катіонів, здатних до окислення (Mn^{+3} та Co^{+3}).

Розрахунок теоретичної ємності в ділянці співіснування шпінельної та

шаруватій фаз ($0 \leq x \leq 0,4$ крива 1 на рис. 4.9 а) ґрунтується на такому припущенні, що утворюється суміш шпінелі Co_3O_4 та шаруватого $\text{LiMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ ($1:3$), і електрохімічно активною є тільки шарувата фаза лише завдяки переходу $\text{Co}^{+3} \rightarrow \text{Co}^{+3,5}$. Характер зміни ємності на рис. 4.9 а дозволяє прийняти цю схему як перше наближення для опису електрохімічної поведінки зразків при $x = 0$ та $0,2$.

Під час циклування монофазних заміщених шпінелей $\text{LiMn}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$ ($1,2 \leq x \leq 2$) спостерігаються помітні втрати ємності на перших циклах, але ці втрати суттєво зменшуються при зростанні вмісту кобальту (рис. 4.9 б).

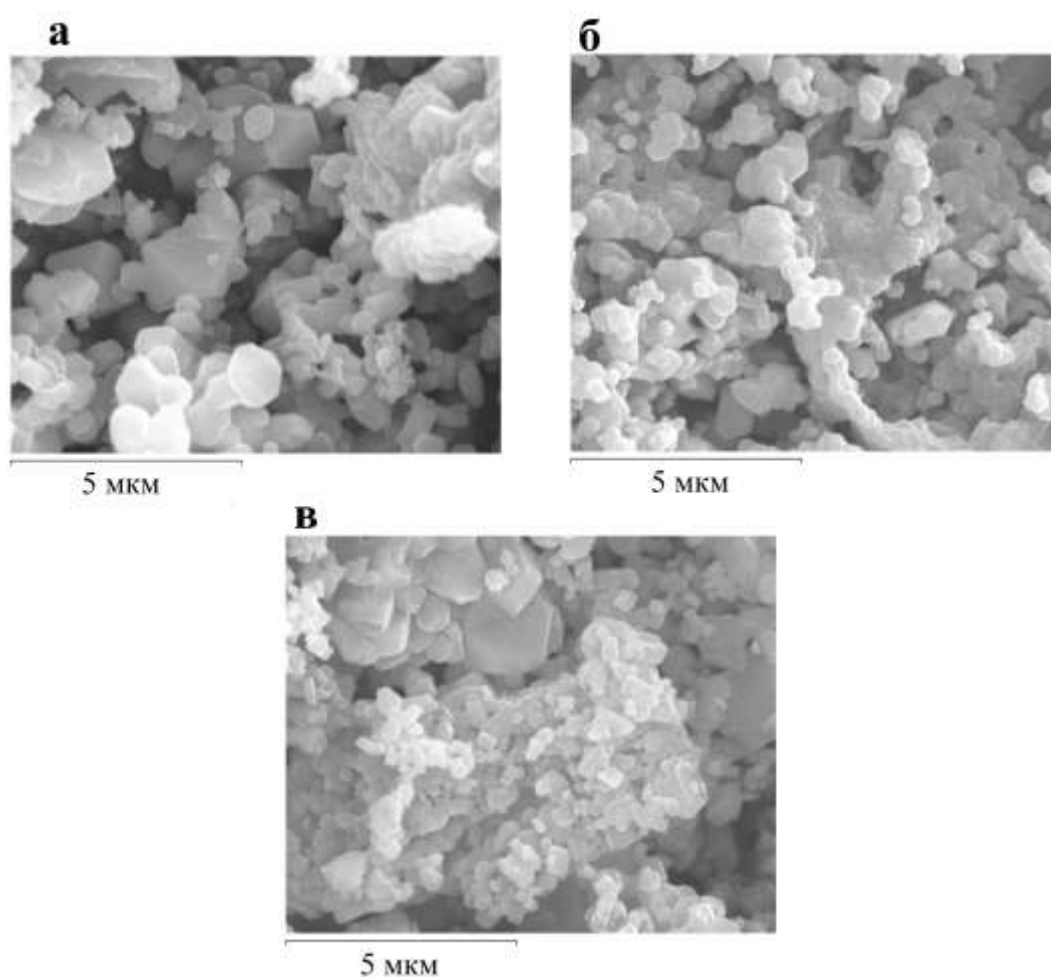


Рис. 4.10 Мікрофотографії (СЕМ) оксидів $\text{LiMn}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$ (1:10000): а – $x = 1,2$; б – $x = 1,1$; в – $x = 1,05$

Зображення, отримані за допомогою скануючої електронної мікроскопії (рис. 4.10) показують утворення однорідних зерен з невеликою агломерацією.

Середній розмір частинок становить приблизно 0,2-1 мкм. Із зростанням вмісту кобальту спостерігається зменшення середнього розміру частинок, що узгоджується з наявними літературними даними [39]. Також для зразка складу $\text{LiMn}_{1,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_4$ (рис. 4.10а) спостерігається утворення поліедричних за формою частинок, в той час як зразки з більшим вмістом кобальту утворюють пластинчасті кристали.

Визначення вмісту мангану та кобальту за допомогою енергодисперсійного аналізу (рис. 4.11) показує, що, враховуючи похибки визначення, співвідношення Co/Mn у зразках відповідає номінальному (табл. 4.3).

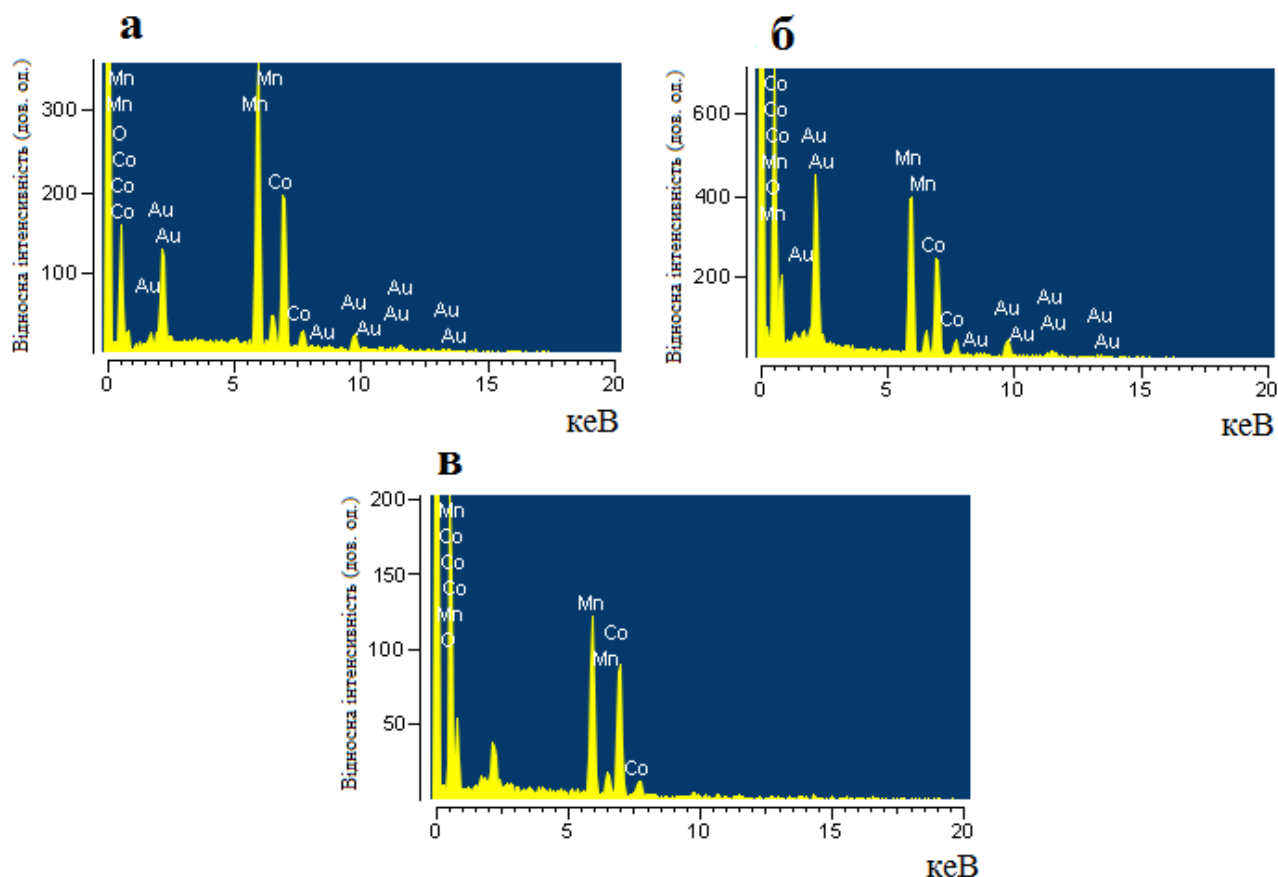


Рис. 4.11 EDX- спектри зразків оксидів $\text{LiMn}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$: а – $x = 1,2$; б – $x = 1,1$; в – $x = 1,05$

Таблиця 4.3

Склад шпінелей $\text{LiMn}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$ за даними енергодисперсійного аналізу

Номінальне x у формулі $\text{LiMn}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$	Середній вміст Mn (ат. %)	Середній вміст Co (ат. %)	Знайдене x у формулі $\text{LiMn}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$
1,05	17,80	17,78	1,00
1,1	30,39	27,65	1,05
1,2	28,70	19,30	1,19

Оскільки енергодисперсійний аналіз не дозволяє оцінити вміст літію, було виконано визначення вмісту літію, мангану та кобальту за допомогою атомно-абсорбційного спектрального аналізу після розчинення оксидів у концентрованій хлоридній кислоті (табл. 4.4). Наведені в таблиці 4.4 формули складено з врахуванням як даних атомно-абсорбційного аналізу, так і об'ємного аналізу на вміст кисню. Вміст літію визначено з точністю до 1%, кобальту до 2%, мангану до 1,5%. Дані аналізу дають змогу стверджувати, що під час синтезу суттєвої втрати літію внаслідок випаровування не спостерігається. Окрім того, запропонований метод синтезу дозволяє отримувати оксиди з наперед заданим співвідношенням катіонів в межах аналітичної похибки.

Таблиця 4.4

Склад змішаних оксидів Li – Mn – Co за даними атомно-абсорбційного аналізу

Номінальний склад оксиду	Знайдено $n(\text{Li})/(n(\text{Mn}) + n(\text{Co}))$	Формули оксидів за даними аналізу
LiCoO_2	0,998	$\text{Li}_{1,009}\text{Co}_{1,011}\text{O}_2$
$\text{LiMn}_{1,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_4$	0,480	$\text{Li}_{0,993}\text{Mn}_{1,643}\text{Co}_{0,428}\text{O}_4$
$\text{LiMn}_{1,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_4$	0,505	$\text{Li}_{1,013}\text{Mn}_{1,799}\text{Co}_{0,208}\text{O}_4$
LiMn_2O_4	0,496	$\text{Li}_{0,994}\text{Mn}_{2,003}\text{O}_4$

4.2. Оксидна система $\text{LiMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_n$

Заміщення кобальту на манган у LiCoO_2 в межах складу $0,1 \geq x \geq 0$ призводить до утворення гомогенних зразків — твердих розчинів заміщення, що показано за допомогою рентгенофазового аналізу (рис. 4.12).

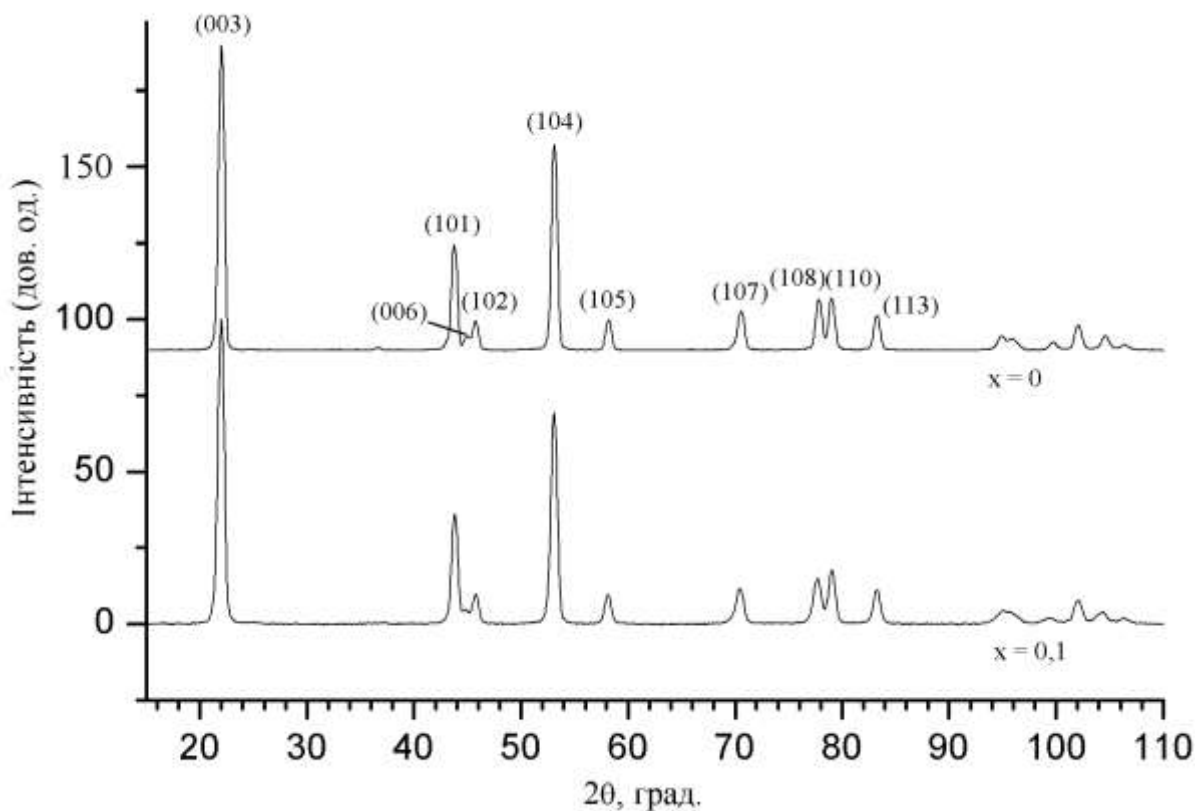


Рис. 4.12 Дифрактограми $\text{LiMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$

Сталі ґратки гексагональної шаруватої фази $\text{LiMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_n$ змінюються при цьому несуттєво. Так, при $x = 0$ $a = 2,81376 \pm 4 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}$, $c = 14,0499 \pm 7 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$, $c/a = 4,9933$, а при $x = 0,1$ $a = 2,81320 \pm 7 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}$, $c = 14,0817 \pm 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$, $c/a = 5,0056$. При подальшому зростанні вмісту мангану на дифрактограмах з'являються додаткові лінії, що відповідають фазам шпінелі $(\text{Li}, \text{Mn}, \text{Co})_3\text{O}_4$ та Li_2MnO_3 . Із зміною x від 0,2 до 0,5 зростає інтенсивність ліній манганату літію та літій-манган-кобальтової шпінелі, а інтенсивність ліній гексагонального $\text{LiMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ зменшується (рис. 4.13).

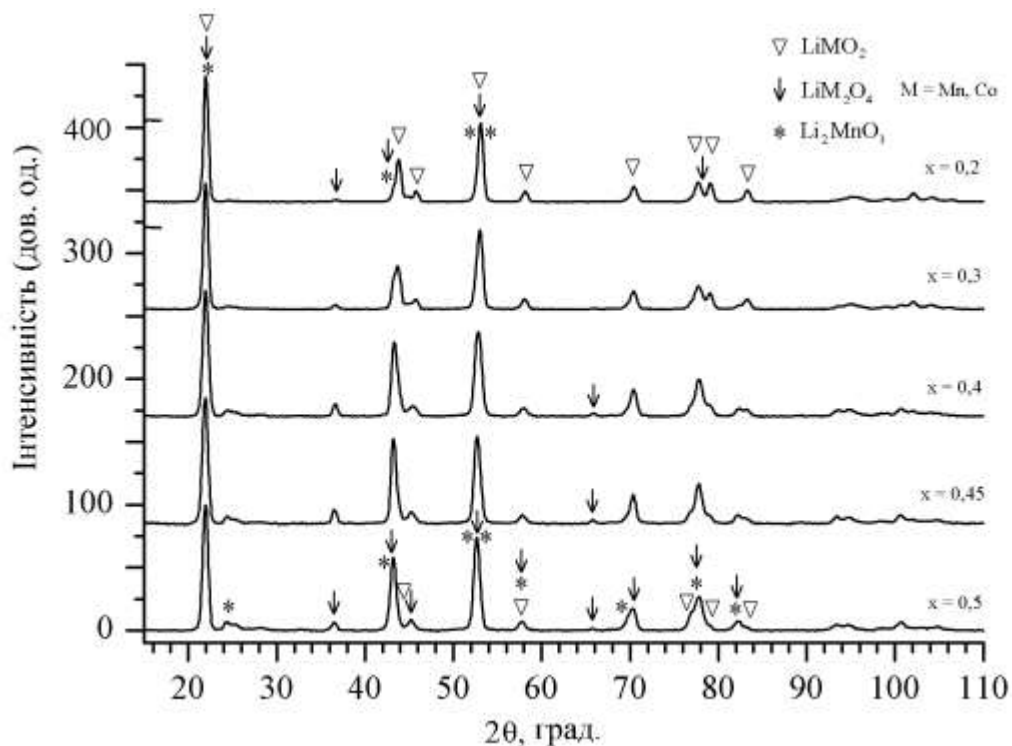


Рис. 4.13 Дифрактограми оксидних зразків $\text{LiMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_n$ ($0,5 \geq x \geq 0,2$)

Тому можна зробити висновок, що граничний ступінь заміщення кобальту на манган із збереженням вихідної структури LiCoO_2 становить приблизно 0,15, і склад шаруватої фази, де він вже досягнутий, описується формулою $\text{LiMn}_{0,15}\text{Co}_{0,85}\text{O}_2$. При спробі підвищити вміст мангану він буде витрачатися на утворення двох фаз: Li_2MnO_3 та шпінелі $(\text{Li},\text{Mn},\text{Co})_3\text{O}_4$, в останній з яких, враховуючи відносно високий загальний вміст кобальту, вже досягнуто граничний ступінь заміщення мангану на кобальт. З наведених вище результатів дослідження оксидів $\text{LiMn}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_n$ можна зробити висновок, що формула такої шпінелі — $\text{LiMn}_{1,05}\text{Co}_{0,95}\text{O}_4$.

Рефлекси, що відповідають усім трьом фазам, присутні на рентгенограмах $\text{LiMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_n$, якщо $0,5 \geq x \geq 0,2$. Визначення сталої ґратки шпінельної фази (рис. 4.14), яка залишається практично сталою у зазначеному інтервалі, дозволяє зробити висновок про те, що її склад мало змінюється. Звідси випливає, що загальний склад оксидної суміші змінюється за рахунок варіювання співвідношення кількості шаруватого $\text{LiMn}_{0,15}\text{Co}_{0,85}\text{O}_2$ з одного боку та $\text{LiMn}_{1,05}\text{Co}_{0,95}\text{O}_4$ разом з Li_2MnO_3 з іншого.

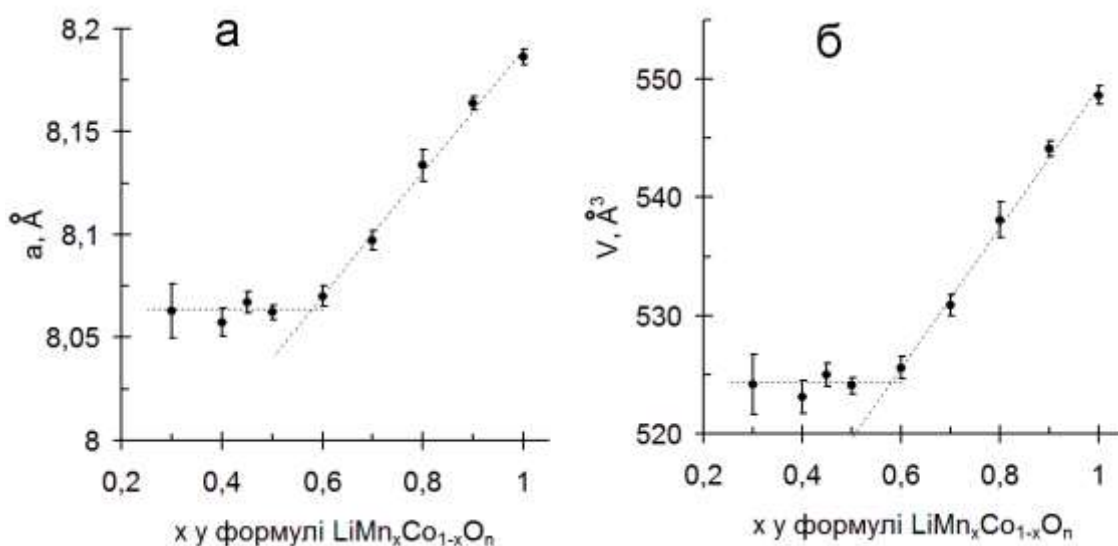


Рис. 4.14 Стала ґратки (а) та об'єм елементарної комірки (б) шпінельної фази в зразках перерізу $\text{LiMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_n$

Рентгенофазовий аналіз $\text{LiMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_n$ при $1,0 \geq x \geq 0,6$ показує наявність лише двох фаз: манганату літію та шпінелі $\text{Li}(\text{Mn},\text{Co})_2\text{O}_4$, як показано на рис. 4.15. На ньому наведені індекси ліній шпінельної фази при $x = 0,6$ та індекси ліній Li_2MnO_3 при $x = 1,0$.

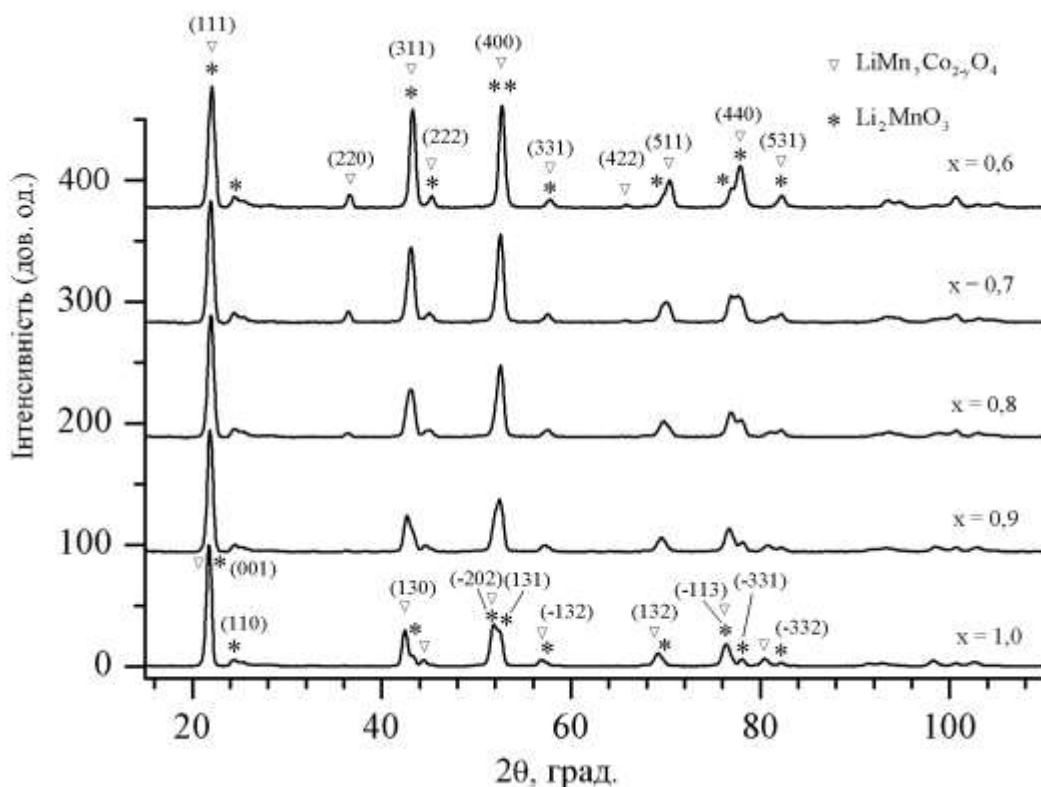
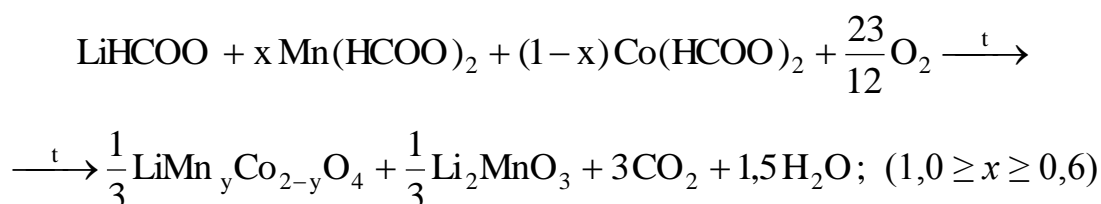
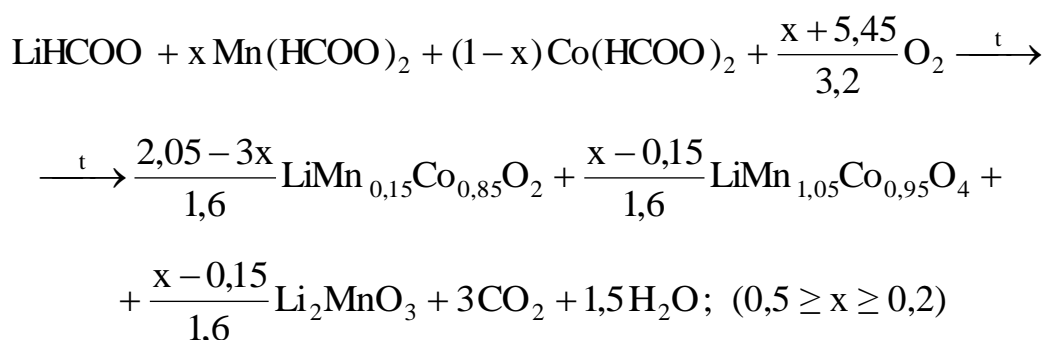
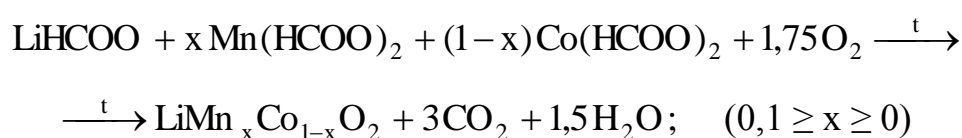


Рис. 4.15 Дифрактограми зразків $\text{LiMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_n$ ($1,0 \geq x \geq 0,6$)

Параметр ґратки фази шпінелі зростає при зменшенні вмісту кобальту, як показано на рис. 4.14; при $x = 1,0$ дифрактограма містить рефлекси Li_2MnO_3 та LiMn_2O_4 . Це дозволяє зробити висновок, що зміна загального складу суміші відбувається не за рахунок зміни кількісного співвідношення її компонентів, а за рахунок зміни складу шпінелі, в якій, згідно правила Вегарда, при зростанні вмісту мангану об'єм елементарної комірки повинен зростати, як показано вище (рис. 4.2). Це дозволяє описати процеси фазоутворення наступними сумарними рівняннями:



Результати визначення вмісту кисню в оксидах або оксидних сумішах $\text{LiMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_n$ (рис. 4.16) дозволяє зробити наступні висновки: по-перше, зростання вмісту кисню у межах гомогенності $0,1 \geq x \geq 0$ свідчить про окислення мангану до чотиривалентного стану і утворення оксидів з катіондефіцитною структурою, формулу яких можна подати як $\text{Li}[\]_{0,5zx} \text{Mn}_{zx}^{4+} \text{Co}_{z(1-x)}^{3+} \text{O}_2$, де $z = \frac{4}{4+x}$.

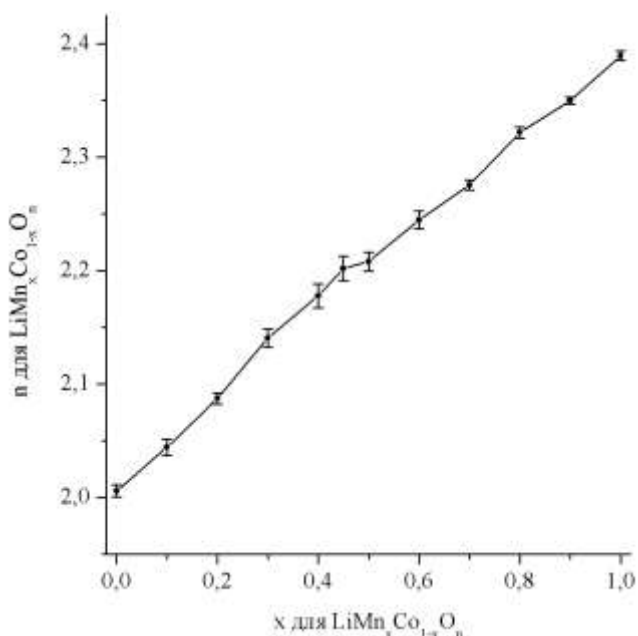


Рис. 4.16 Вміст кисню в сумішах системи $\text{LiMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_n$

Поступове зменшення вмісту кисню в двохфазній області $1,0 \geq x \geq 0,6$ означає утворення шпінелі з надлишком катіонів, що узгоджується з результатами визначення вмісту кисню в оксидах $\text{LiMn}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_n$. Утворення дефектних шпінелей з заміщенням літію на кобальт у позиціях 8a показує не тільки вміст кисню, а й зростання інтенсивності рефлексу (220) у разі зростання вмісту кобальту, як це видно на рис. 4.15. У області існування трьох фаз ($0,5 \geq x \geq 0,2$) монотонна зміна вмісту кисню забезпечується за рахунок зміни співвідношення між компонентами суміші: катіондефіцитного $\text{LiMn}_{0,15}\text{Co}_{0,85}\text{O}_2$, шпінелі $\text{LiMn}_{1,05}\text{Co}_{0,95}\text{O}_4$ та манганату літію.

Заміщення кобальту на манган у структурі LiCoO_2 призводить до стрімкого зниження ємності (рис. 4.17). Менша ємність зразків у ділянках гетерогенності ($1,0 \geq x \geq 0,4$) пояснюється блокуванням електрохімічно активних фаз — кобальтату та шпінелі — кристалами неактивного манганату.

Форма заряд-розрядних гальваностатичних кривих для гомогенних зразків (рис. 4.18 а) свідчить про електрохімічну активність заміщеного кобальтату $\text{Li}[\]_{0,5zx}\text{Mn}_{zx}^{4+}\text{Co}_{z(1-x)}^{3+}\text{O}_2$ за рахунок переходу $\text{Co}^{+3} \rightarrow \text{Co}^{+3,5}$, що добре узгоджується з розрахованими ємностями (рис. 4.17).

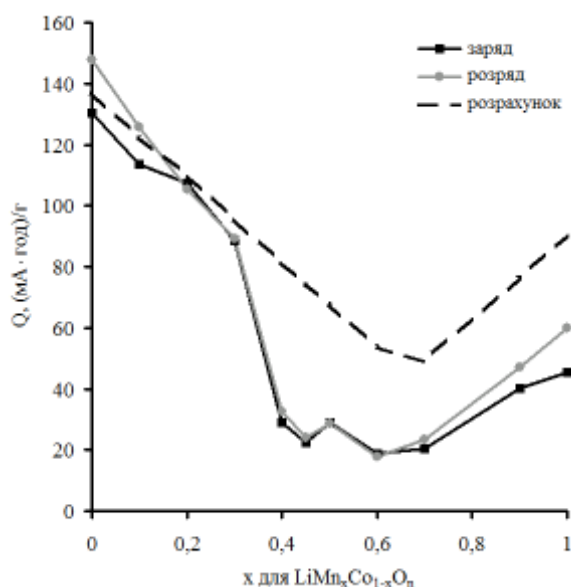


Рис. 4.17 Ємності зразків $\text{LiMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_n$ на п'ятому циклі

Заряд-розрядні криві зразків у двох ділянках гетерогенності (рис. 4.18 б) свідчать про електрохімічну активність двох фаз: шаруватого $\text{LiMn}_{0,15}\text{Co}_{0,85}\text{O}_2$ та шпінелі $\text{LiMn}_y\text{Co}_{2-y}\text{O}_4$. З форми наведених кривих зрозуміло, що внесок шпінельної фази у процес деінтеркаляції літію із зростанням вмісту мангану збільшується, оскільки на цих кривих з'являються два плато при 4 та 4,2 В, характерних для шпінелі. Даний висновок підтверджує і зміна форми вольтамперних кривих (рис. 4.19), на яких в разі зростання вмісту мангану з'являється другий пік в ділянках $> 4,4$ В. Але практично спостерігати появу другого піка в ділянці ~ 5 В не дозволяє електроліт.

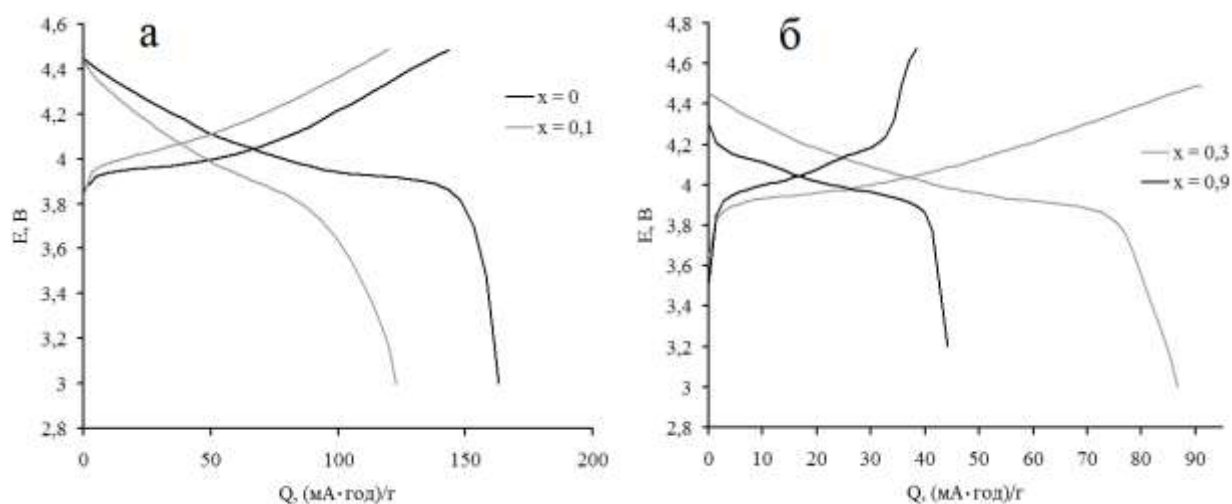


Рис. 4.18 Розряд-зарядні криві $\text{LiMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_n$ на третьому циклі

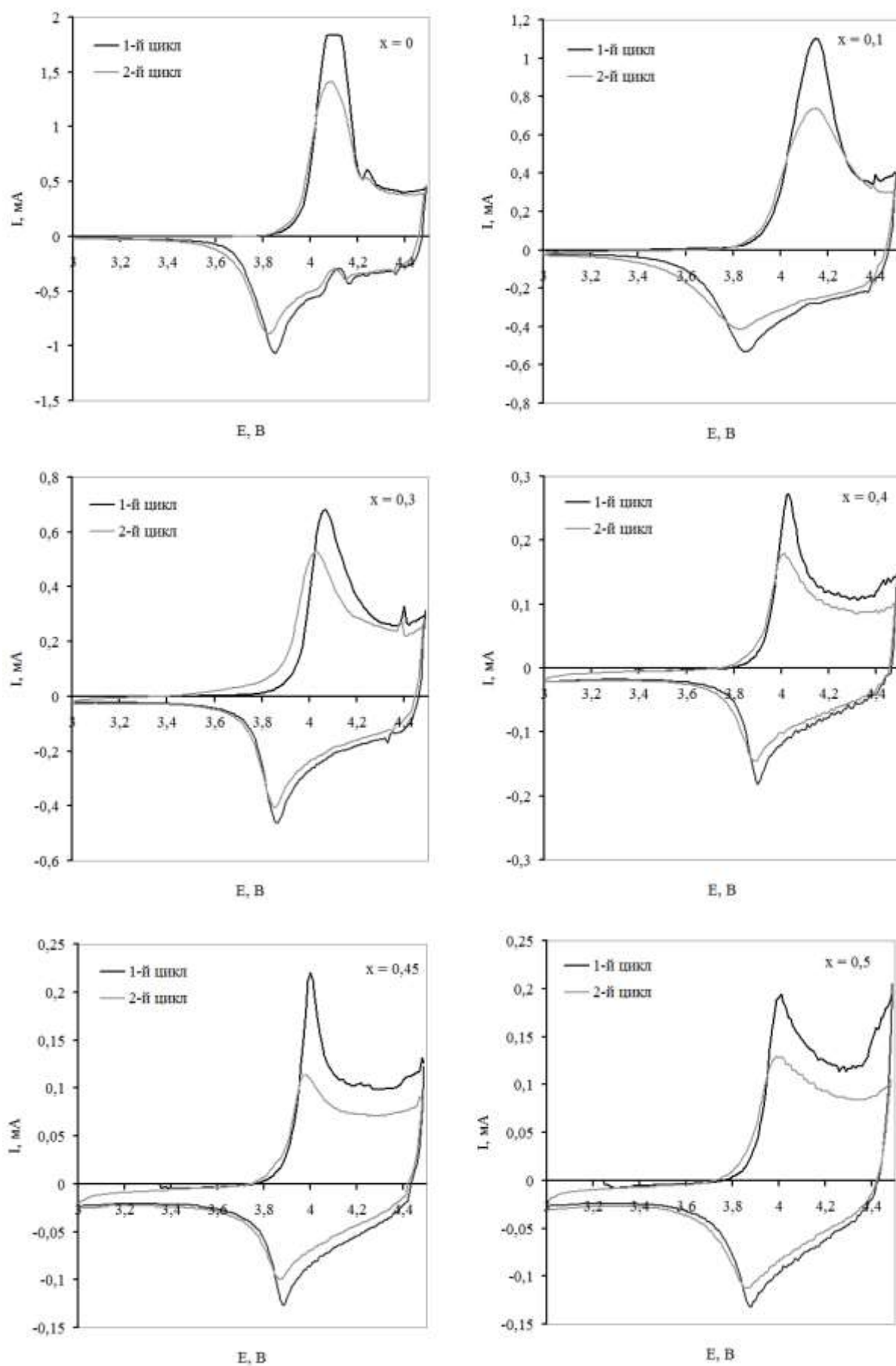


Рис. 4.19 Циклічні вольтамперограми оксидів $\text{LiMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_n$ ($0,5 \geq x \geq 0$)

4.3. Оксидна система $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{O}_n$

Поступова заміна мангану на кобальт у LiMn_2O_4 з одночасною зміною співвідношення $\text{Li} / (\text{Mn} + \text{Co})$ при зміні складу оксиду від LiMn_2O_4 до LiCoO_2 у межах складу $0,5 \geq x \geq 0$ призводить до утворення фаз літій-манган-кобальтової шпінелі LiM_2O_4 , гексагонального LiMO_2 ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}$) з шаруватою структурою та моноклінного манганату (IV) літію Li_2MnO_3 . Це показано за допомогою рентгенофазового аналізу (рис. 4.20 та 4.21).

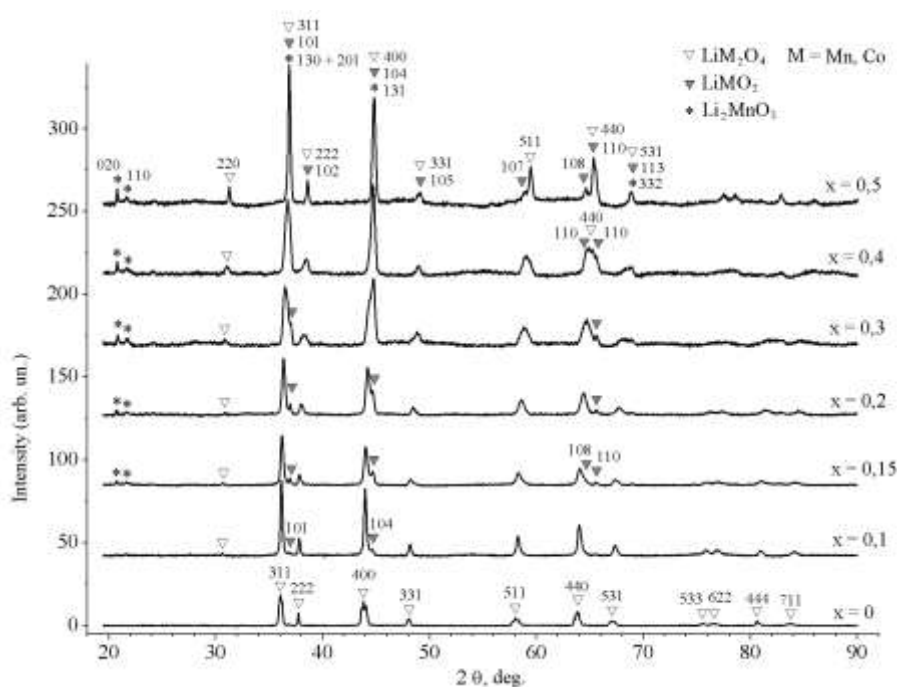


Рис. 4.20 Рентгенограми $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{O}_n$ ($0,5 \geq x \geq 0$) у межах $2\theta = 20-90^\circ$

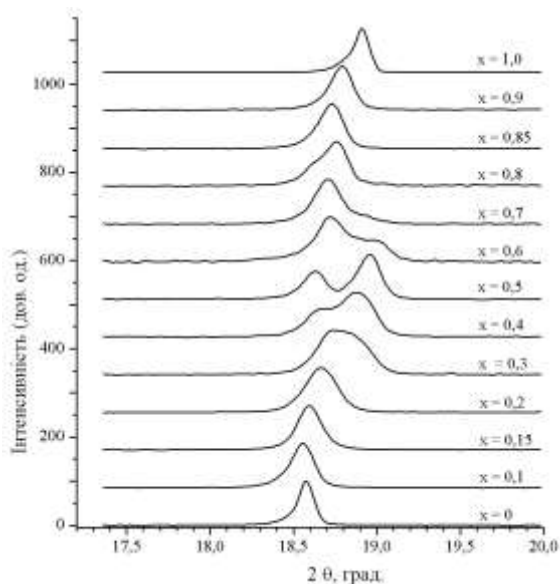


Рис. 4.21 Рентгенограми $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{O}_n$ ($1 \geq x \geq 0$) у межах $2\theta = 17,4-20^\circ$

При $x = 0$ утворюється монофазний зразок шпінелі LiMn_2O_4 . В разі підвищення вмісту кобальту та літію на рентгенограмах з'являються додаткові лінії шаруватого LiMO_2 при $2\theta \approx 18,6^\circ$ (003), $2\theta \approx 37^\circ$ (101), $2\theta \approx 45^\circ$ (104) та $2\theta \approx 66^\circ$ (110), інтенсивність яких збільшується. Окрім того, на дифрактограмах з'являються малоінтенсивні лінії Li_2MnO_3 при $2\theta \approx 21$ та 22° . Решта ліній манганату (IV) літію перекривається інтенсивними рефlekсами шпінелі (111), (311), (400) та (531) (рис. 4.20 та 4.21), що призводить до зміщення їхніх положень та зростання напівширин, тому його наявність можна простежити лише за двома рефlekсами при $2\theta = 20\text{-}22^\circ$. Іншою причиною зміщення положень ліній шпінелі є утворення твердих розчинів заміщення $\text{LiMn}_2\text{O}_4 - \text{LiMn}_{1,05}\text{Co}_{0,95}\text{O}_4$, що видно зі зміщення усіх ліній шпінелі в бік більших кутів, що відповідає зменшенню сталої ґратки від 8,25(3) до 8,09(8) Å (рис. 4.22). Поступова заміна мангану на кобальт у структурі LiMn_2O_4 повинна призводити не тільки до зменшення сталої ґратки, а й до зростання інтенсивності лінії (220) при $2\theta \approx 31^\circ$, що і спостерігається на рентгенограмах (рис. 4.20).

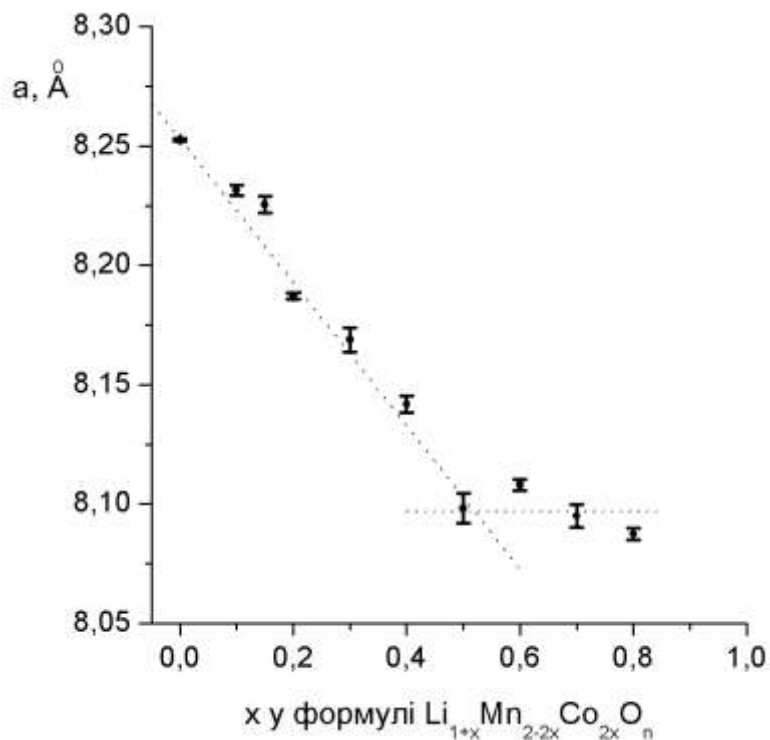
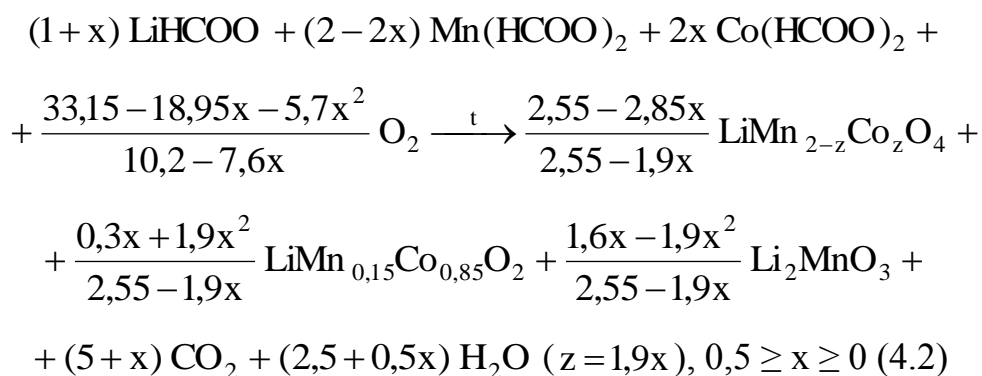


Рис. 4.22 Залежність сталої ґратки шпінельної фази від складу $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{O}_n$

Щоб скласти сумарне рівняння реакції одержання $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{O}_n$ при

$0,5 \geq x \geq 0$, використаємо такі припущення: 1) при збільшенні загального вмісту кобальту ступінь заміщення мангану на кобальт у шпінельній фазі зростає за лінійним законом та 2) склад шаруватої фази є сталим і описується формулою $\text{LiMn}_{0,15}\text{Co}_{0,85}\text{O}_2$, що відповідає складу LiCoO_2 , де досягнуто граничний ступінь заміщення кобальту на манган, оскільки відношення $\text{Mn} / (\text{Mn} + \text{Co})$ є досить значним. Тому процес отримання оксидної суміші $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{O}_n$ можна подати таким сумарним рівнянням:



Виходячи з рівняння (4.2), можна побачити, що зміна загального складу оксидної суміші відбивається як на складі шпінельної фази, так і на співвідношенні між її компонентами: при зростанні загального вмісту кобальту зростає ступінь заміщення мангану на кобальт у шпінелі $\text{LiMn}_{2-z}\text{Co}_z\text{O}_4$. Одночасно з цим повинен зростати вміст Li_2MnO_3 та $\text{LiMn}_{0,15}\text{Co}_{0,85}\text{O}_2$, що підтверджується зростанням інтенсивності їхніх ліній на дифрактограмах, що видно на рис. 4.20 та 4.21, так і вмістом кисню (про що йтиметься нижче).

Утворення трьох фаз згідно рівняння 4.2 підтверджують спектри ЯМР на ^7Li при обертанні зразків під магнічним кутом з частотою 10-28 кГц (рис. 4.23 та 4.24). Як це видно на рис. 4.21, спектр LiCoO_2 ($x = 1$) складається однієї основної лінії при -20 м.ч., а спектр LiMn_2O_4 ($x = 0$) містить один інтенсивний та два дуже слабкі сигнали, які дають атоми літію в тетраедричних позиціях 8a та в октаедричних 16d та 16c відповідно (рис. 4.24).

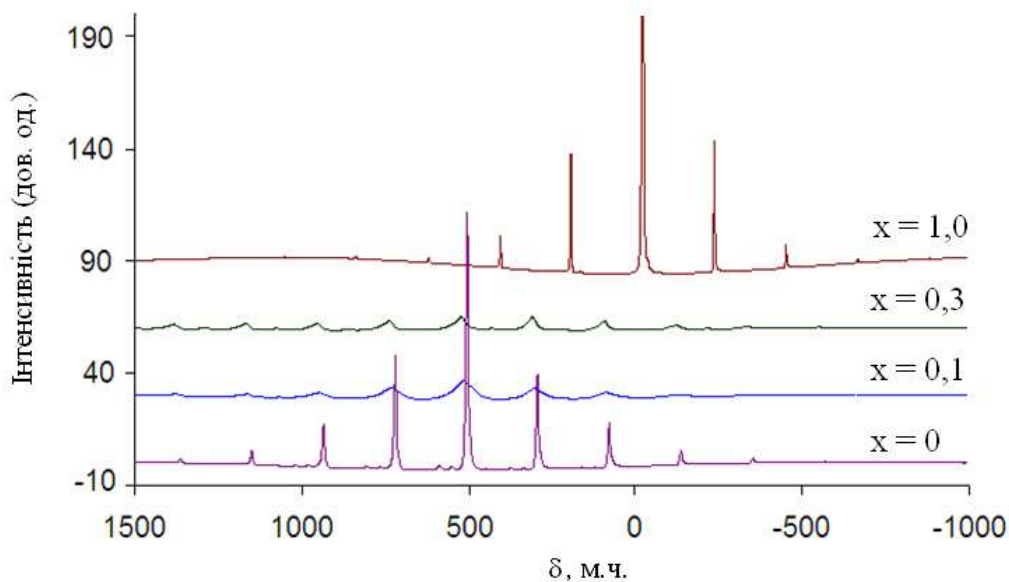


Рис. 4.23 Спектри ЯМР ${}^7\text{Li}$ оксидів $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{O}_n$ (25 кГц)

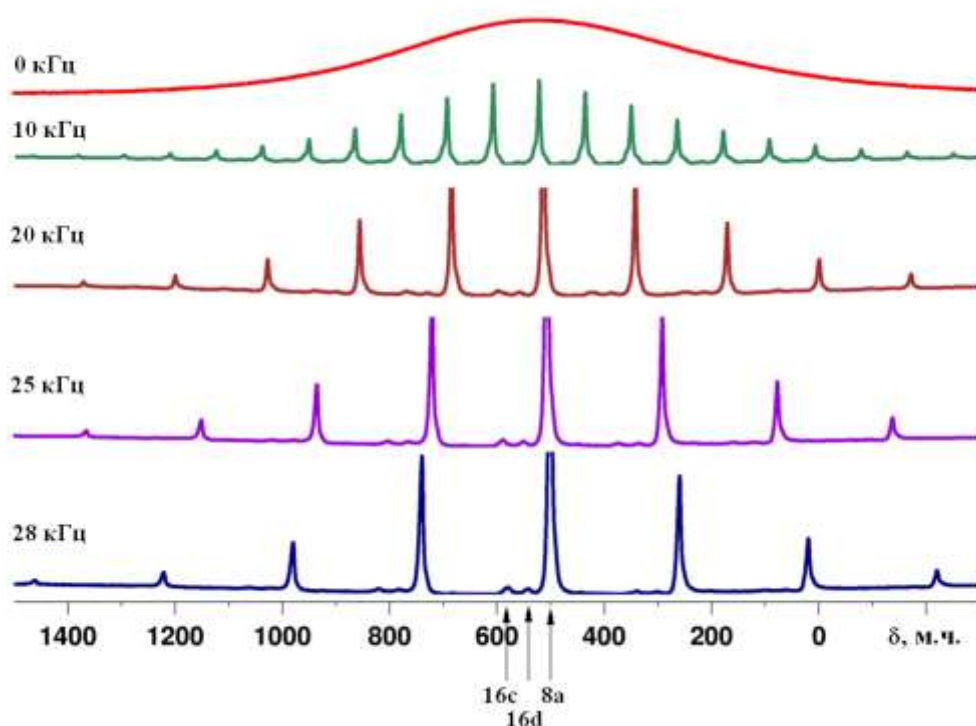


Рис. 4.24 Спектри ЯМР ${}^7\text{Li}$ у LiMn_2O_4

Як видно з рис. 4.25, у спектрі суміші $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{O}_n$ при $x = 0,1$ за частоти 10 кГц спостерігаються три сигнали в ділянці 500÷510 м.ч., і хоча за 25 кГц розділення стає гіршим, окремі лінії стають чіткішими. Резонансні сигнали відносяться до ядер літію в тетраедричних позиціях шпінелі, в шарі літію у

структурі Li_2MnO_3 та в октаедричних позиціях шаруватого $\text{Li}(\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2$.

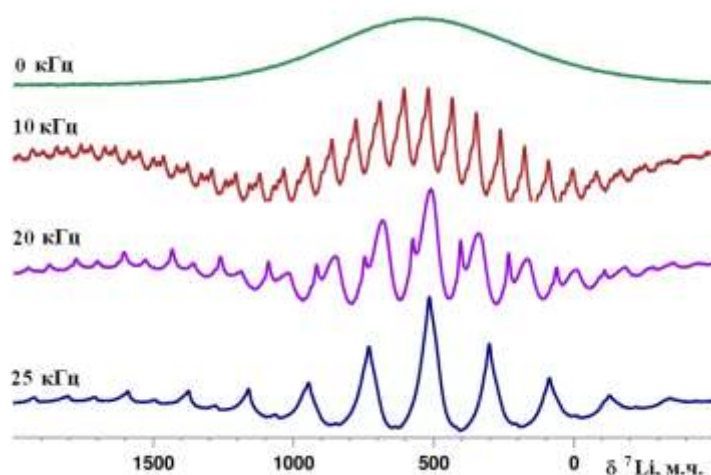


Рис. 4.25 Спектри ЯМР ^7Li суміші $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{O}_n$ при $x = 0,1$ (0-25 кГц)

Задля чіткішого розділення ліній та визначення положень ізотропних зсувів було зроблено спробу підвищити частоту обертання зразка до 65 кГц (рис. 4.26). Як видно на рисунку 4.26, розділення стає кращим, що дає змогу віднести лінію A_0 при 500 м.ч. (65 кГц) до літію в позиції 8a в структурі шпінелі. Лінії B_0 та C_0 при 690 м.ч. та 1417 м.ч (65 кГц) відносяться до двох нееквівалентних положень літію у структурі Li_2MnO_3 .

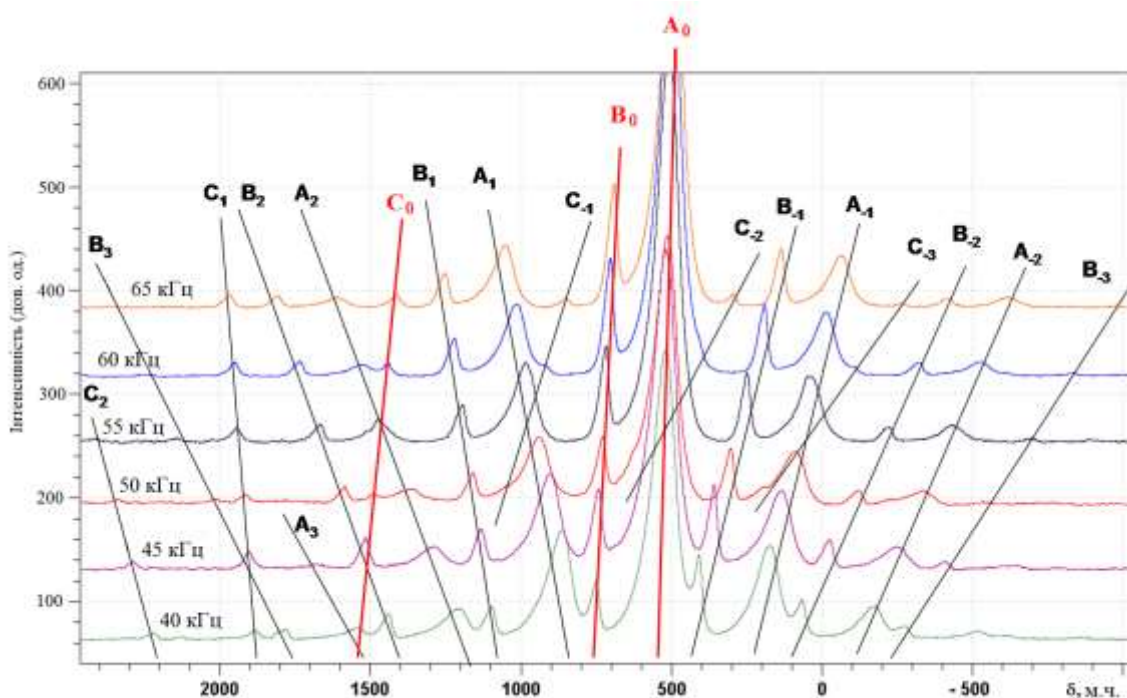


Рис. 4.26 Спектри ЯМР ^7Li суміші $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{O}_n$ при $x = 0,1$ (40-65 кГц)

У спектрі $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{O}_n$ при $x = 0,3$ також спостерігаються три окремі сигнали, як це видно з рис. 4.27, хоча температурний зсув для цього зразка набагато сильніший, що робить неможливим точне визначення ізотропного хімічного зсуву. Отже, можна дійти висновку, що Li_2MnO_3 та $\text{LiMn}_{0,15}\text{Co}_{0,85}\text{O}_2$ незважаючи на структурну подібність, не утворюють твердих розчинів, а формують окремі фази, про що важко сказати, виходячи тільки з рентгенограм.

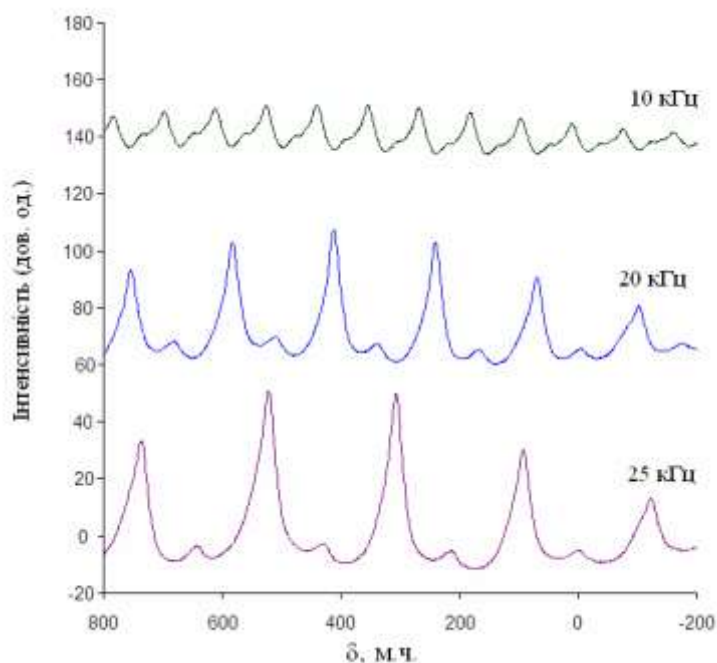
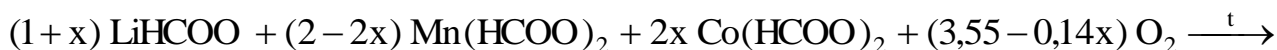


Рис. 4.27 Спектри ЯМР ^7Li суміші $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{O}_n$ при $x = 0,3$

При зміні складу системи $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{O}_n$ в межах $0,7 \geq x \geq 0,6$ рентгенофазовий аналіз також свідчить про утворення трьох фаз: шаруватого $\text{LiMn}_{0,15}\text{Co}_{0,85}\text{O}_2$, Li_2MnO_3 та шпінелі $\text{LiMn}_{2-z}\text{Co}_z\text{O}_4$ (рис. 4.21 та 4.28). Стала ґратки шпінелі залишається приблизно сталою у вказаному діапазоні складу, як показано на рис. 4.22, тому можна стверджувати, що її склад незмінний, тобто вже досягнутий граничний ступінь заміщення мангану на кобальт, що дозволяє приписати їй формулу $\text{LiMn}_{1,05}\text{Co}_{0,95}\text{O}_4$. Це дозволяє представити процес синтезу таким чином:



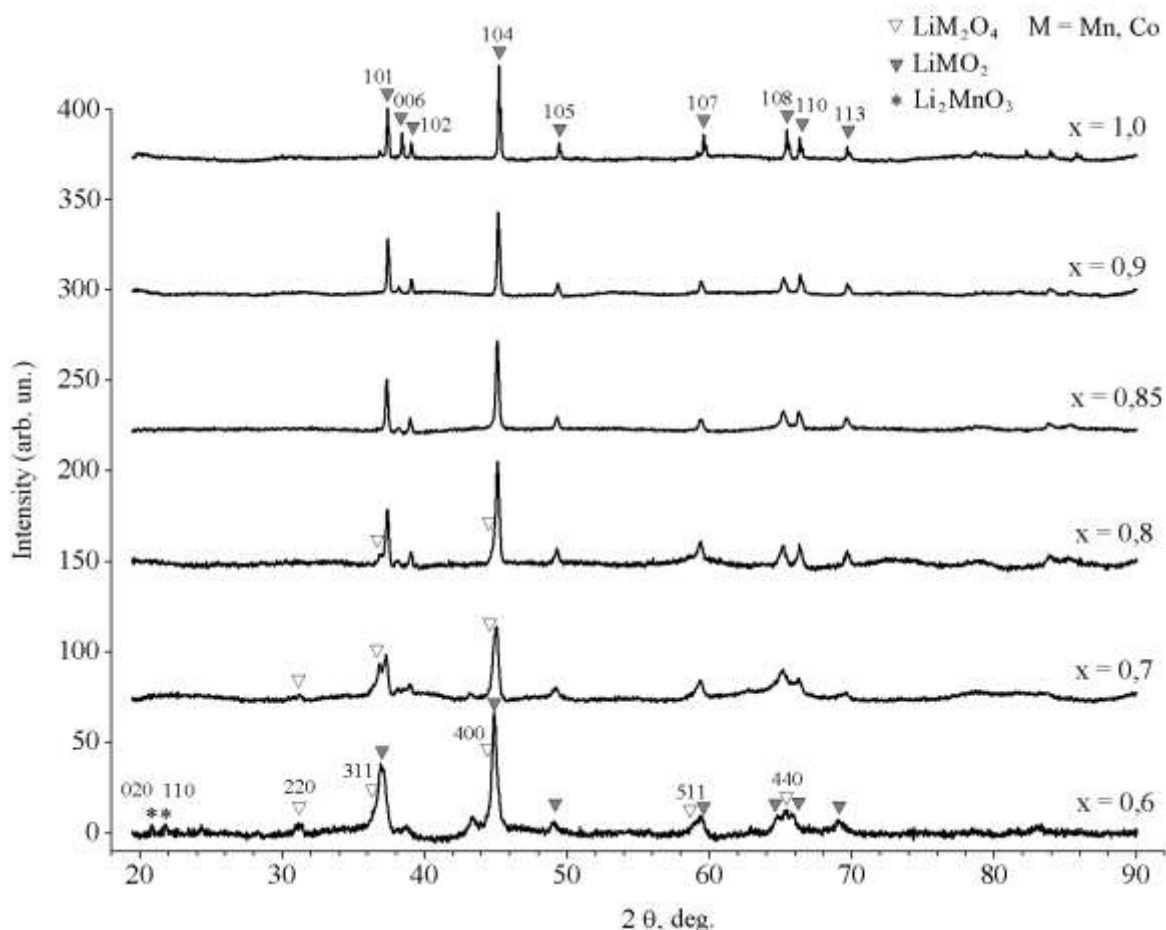
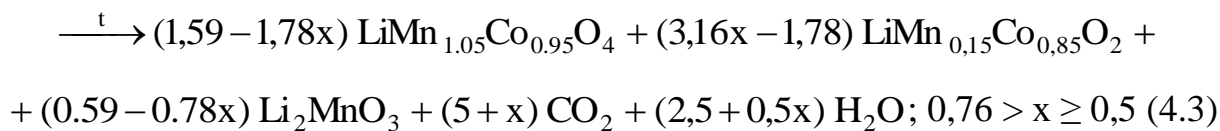
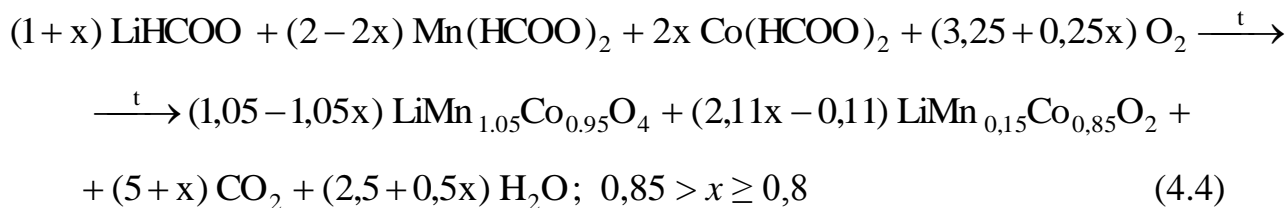


Рис. 4.28 Рентгенограми $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{O}_n$ ($1,0 \geq x \geq 0,6$) у межах $2\theta = 20-90^\circ$

Виходячи з рівняння (4.3), можна оцінити максимальне значення x , коли в суміші ще повинен бути присутній манганат літію. Хоча це значення становить 0,76, при зростанні вмісту кобальту спостерігається зменшення інтенсивності ліній Li_2MnO_3 , доки при $x = 0,7$ лінії манганату літію не зникають з рентгенограм, як це видно з рис. 4.27. При $x = 0,7$ лінії манганату не спостерігаються, оскільки він містить більше легких атомів з малими коефіцієнтами розсіювання, його вміст у суміші незначний ($\sim 4,9$ % (мас.) за рівнянням (4.3)), та лінії, що спостерігаються, мають низьку інтенсивність на додачу до помітного фону.

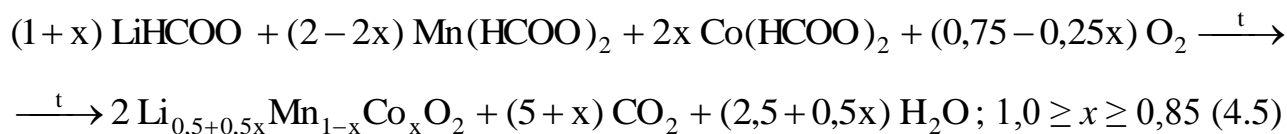
Оскільки при $x > 0,76$ манганат літію повинен бути відсутнім у оксидній

суміші, то при $x = 0,8$ сумарна реакція синтезу записуватиметься так:

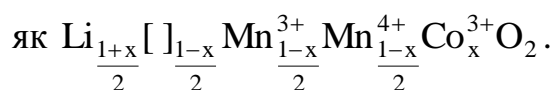


Рівняння (4.4) має досить формальний характер, оскільки не враховує процес приєднання кисню шаруватим $\text{LiMn}_{0,15}\text{Co}_{0,85}\text{O}_2$ з утворенням дефектних структур, тому лінії шпінелі зникають з рентгенограм вже при $x = 0,85$, хоча, виходячи з рівняння (4.4), утворення шпінельної фази повинно мати місце при будь-якому $x < 1$.

Якщо склад оксидної системи $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{O}_n$ знаходиться в межах $1,0 \geq x \geq 0,85$, то утворюється тільки одна шарувата фаза зі структурою LiCoO_2 (рис. 4.28). Це дозволяє описати процес фазоутворення наступним сумарним рівнянням:



Оскільки при $x < 1$ співвідношення $\text{Li} / (\text{Mn} + \text{Co})$ менший за одиницю, то в структурі продукту повинні бути катіонні вакансії. Цей фактор, а також те, що атоми мангану, що заміщують атоми кобальту у LiCoO_2 , здатні окислюватися до чотиривалентного стану, дозволяє представити формулу продукту синтезу



При $x = 1$ на рентгенограмі спостерігається розщеплення ліній, характерне для невідфільтрованого анодного випромінювання. Параметри ґратки шаруватого LiMO_2 ($M = \text{Mn}, \text{Co}$) наведено в таблиці 4.5, окрім суміші при $x = 0,4$, оскільки в цьому випадку не вдається надійно відділити лінії LiMO_2

від ліній шпінелі та манганату літію.

Таблиця 4.5

Параметри ґратки $\text{Li}(\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2$ в оксидній системі $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{O}_n$

x	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	c/a
0,1	2,854(1)	14,23(5)	4,99(2)
0,15	2,8482(6)	14,28(2)	5,01(1)
0,2	2,8485(8)	14,26(5)	5,01(2)
0,3	2,846(2)	14,21(8)	4,99(3)
0,5	2,8483(2)	14,215(5)	4,991(2)
0,6	2,8417(3)	14,18(1)	4,989(4)
0,7	2,8234(3)	14,20(1)	5,028(6)
0,8	2,8182(2)	14,161(5)	5,025(2)
0,85	2,8200(3)	14,141(7)	5,015(3)
0,9	2,8158(1)	14,137(3)	5,021(1)
1,0	2,8167(8)	14,055(2)	4,990(1)

Виходячи з зміни об'єму елементарного паралелепіпеда (рис. 4.29), можна зробити висновок, що в межах складу $0,5 \geq x \geq 0$ у системі $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{O}_n$ у фазовій рівновазі приймає участь заміщений кобальтат сталого складу (як і записано в рівнянні 4.2). Натомість при досягненні граничного ступеня заміщуваності мангану на кобальт у структурі LiMn_2O_4 і утворенні насиченого твердого розчину зі структурою шпінелі інший твердий розчин заміщеного кобальтату з шаруватою структурою поступово змінюватиме свій склад до LiCoO_2 при зростанні вмісту кобальту в суміші, що і видно на рис. 4.29.

На рис. 4.30 наведено ЯМР-спектри зразків $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{O}_n$, склад яких відповідає шпінелі LiMn_2O_4 ($x = 0$) та LiCoO_2 ($x = 1$), а також деяких сумішей з проміжним складом.

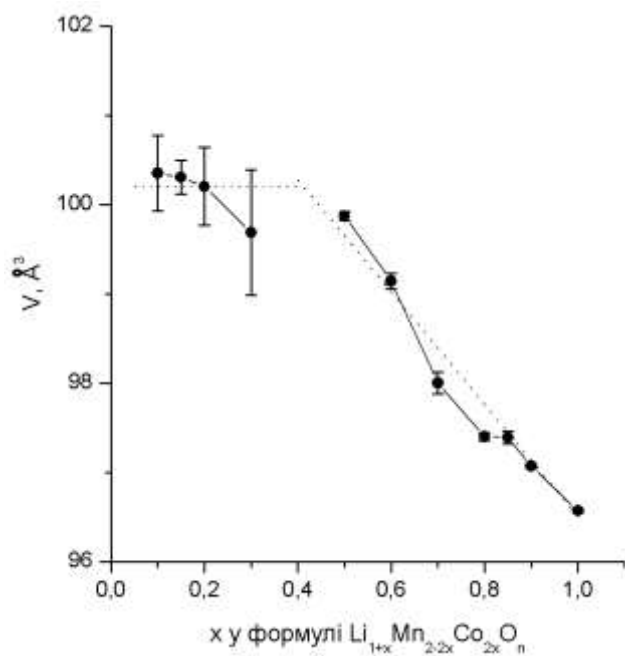


Рис. 4.29 Залежність об'єму елементарної комірки шаруватої фази в системі $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{O}_n$ від її складу

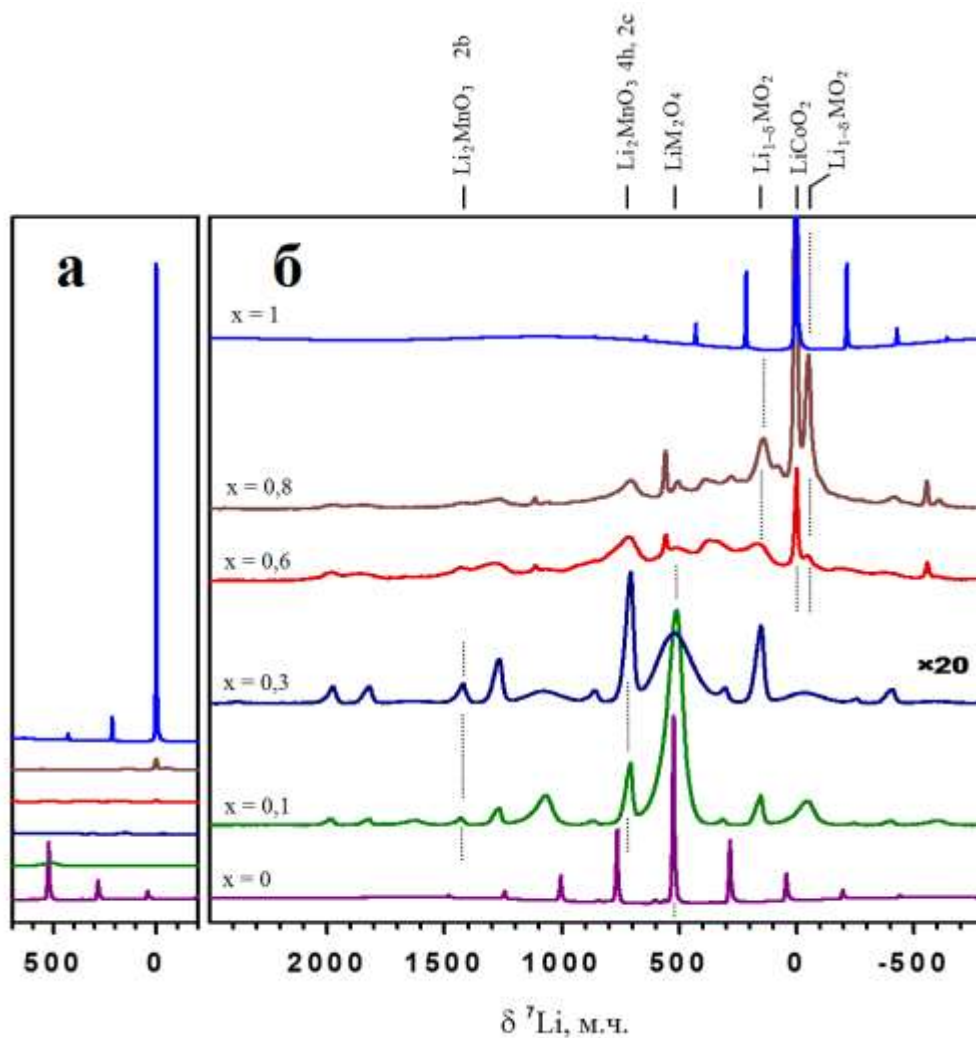


Рис. 4.30 ЯМР-спектри деяких зразків складу $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{O}_n$; (M = Co, Mn)

На рис. 4.30а подано спектри з істинними інтенсивностями, а на рис. 4.30б інтенсивності зразків при $x = 0,1 \div 0,8$ збільшені у двадцять разів задля кращої видимості. Лінії гетерогенних зразків набагато ширші, що призводить до зниження максимальної інтенсивності сигналів, як це видно на рис. 4.30а. Це розширення ліній не залежить від ізотопу, і за цієї причини спекроскопія на ядрах ${}^6\text{Li}$ не дає жодної переваги, натомість низька чутливість робить її фактично непридатною для гетерогенних зразків. Положення ізотропних сигналів, визначених за допомогою зміни частоти обертання зразка (як це зроблено на рис. 4.26), позначено вертикальними лініями. Чиста шпінель LiMn_2O_4 ($x = 0$) дає один дуже інтенсивний сигнал надтонкого розщеплення при 520 м.ч. (тетраедрична позиція літію 8a) та два дуже слабкі при 565 та 604 м.ч., що відносяться до літію в позиціях мангану 16d та міжвузлових позиціях 16c (це краще видно на рис. 4.24). Зразки $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{O}_n$ при $x = 0,1$ та $0,3$ містять, згідно даних рентгенофазового аналізу, основну фазу шпінелі та домішки манганату літію. Останній має три позиції для літію, стосовно точних значень резонансних частот яких наведено різні дані в літературі. Згідно цих даних, лінію при 1425 м.ч. можна віднести до позиції літію 2b, а інша при 707 м.ч. з'являється через перекривання сигналів від літію у позиціях 4h та 2c. На противагу даним рентгенофазового аналізу, помітний сигнал від літію в структурі кобальтату в ділянці 0 м.ч. не вдається зафіксувати до $x = 0,3$. Сигнал від заміщеної шпінелі набагато ширший, ніж для чистого LiMn_2O_4 , і продовжує розширюватися далі при зростанні вмісту кобальту до $x = 0,3$. Це розширення розглядається як наслідок зростаючої неоднорідності хімічного оточення літію через заміщення мангану на кобальт у структурі LiMn_2O_4 і утворення твердих розчинів. Можливо малоінтенсивний сигнал від літію у структурі кобальтату розширюється за тієї ж причини, і тому не спостерігається при $x = 0,1$. Взагалі можна очікувати, що заміна діамагнітного Co^{3+} на парамагнітний Mn^{4+} в оточенні іону літію має значний вплив на резонансну частоту цього іона, що призводить до значного розширення ліній.

В разі зростання значень x , спектри стають більш складними. До значення

$x = 0,6$ можна спостерігати лінії манганату. З іншого боку, при переході від чистого кобальтату до зразка з $x = 0,8$ залишається сигнал від кобальтату, навіть при зростанні ширини лінії від 1 до 10 кГц, однак наявність інших двох фаз не може бути визначена безсумнівно. Натомість з'являються два додаткові сигнали (-52 та 142 м.ч.), що не відносяться до трьох відомих фаз, що пояснюється утворенням фаз катіондефіцитних заміщених кобальтатів.

Результати редокс-титрування (рис. 4.31) показують деяке збільшення вмісту кисню в межах $0,5 \geq x \geq 0$. Це пояснюється зростанням вмісту Li_2MnO_3 та $\text{LiMn}_{0,15}\text{Co}_{0,85}\text{O}_2$, згідно рівняння (4.2). Менший його вміст у порівнянні з розрахованим пояснюється частковим відщепленням кисню при утворенні літій-манган-кобальтової шпінелі, як було показано вище. Потім при $x = 0,5 \div 0,6$ спостерігається зменшення його кількості, як передбачено розрахунками за рівнянням (4.3). При подальшому зростанні x вміст кисню майже сталий (з врахуванням похибок аналізу) та приблизно відповідає вмісту в оксидах зі структурою LiCoO_2 .

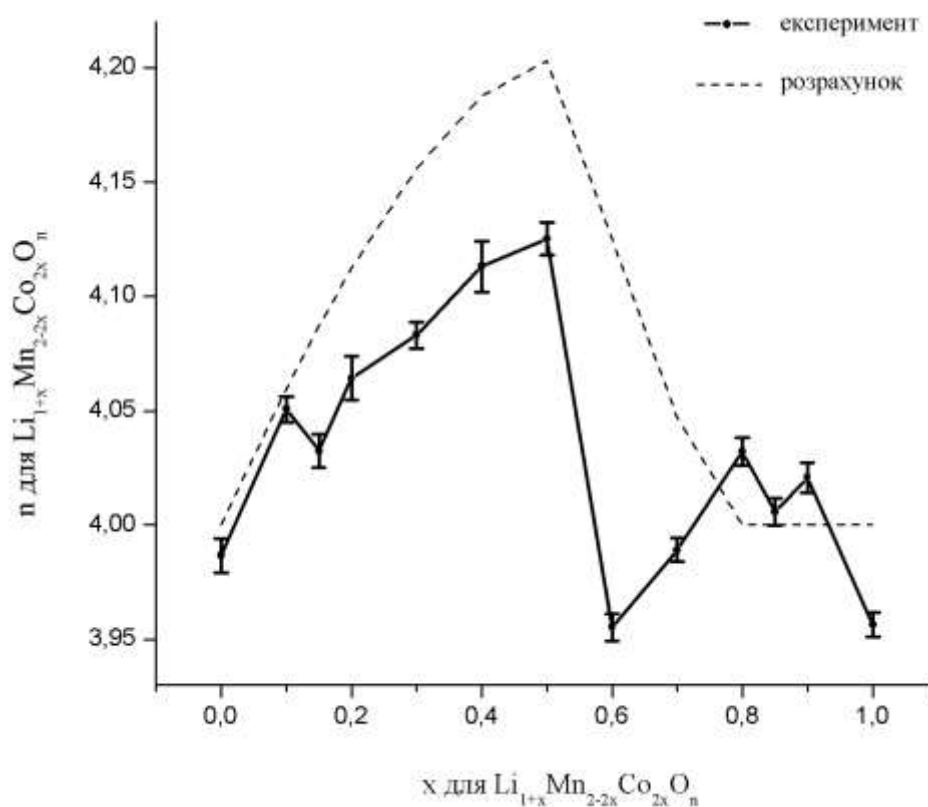


Рис. 4.31 Вміст кисню в зразках оксидної системи $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{O}_n$

4.4 Оксиди $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{1,6-1,6x}\text{Co}_{1,6x+0,4}\text{O}_n$

Рентгенофазовий аналіз оксидної системи $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{1,6-1,6x}\text{Co}_{1,6x+0,4}\text{O}_n$ вказує на утворення монофазних зразків зі структурою шпінелі при $0 \leq x \leq 0,2$ (рис. 4.32).

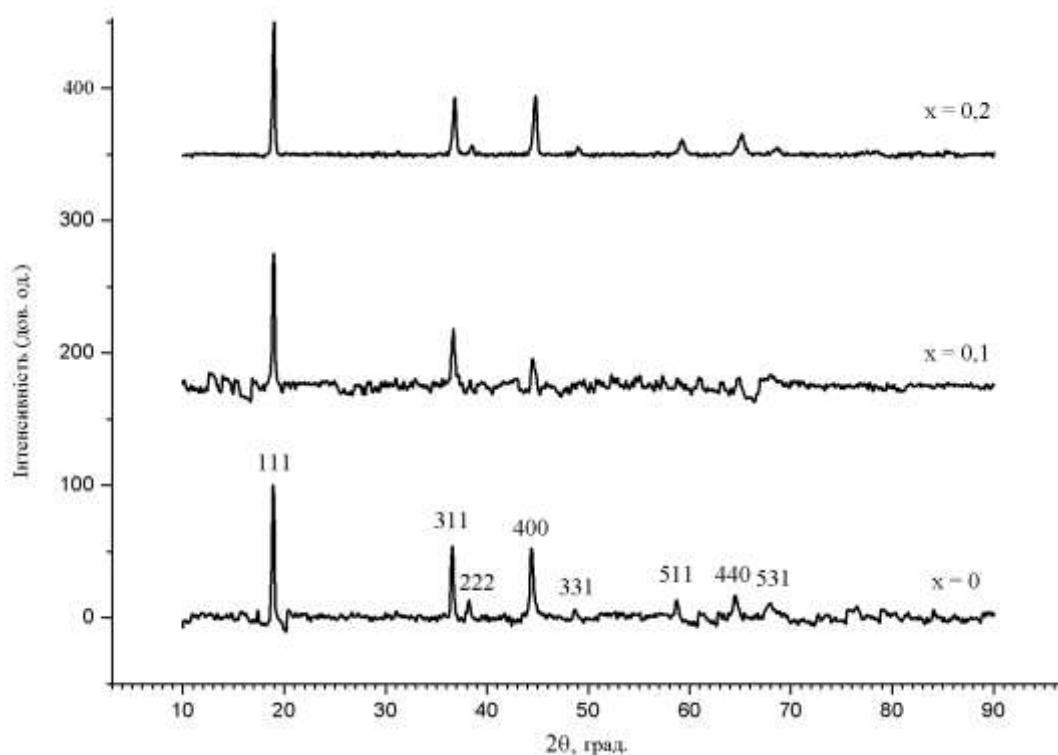


Рис. 4.32 Дифрактограми шпінелей $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{1,6-1,6x}\text{Co}_{1,6x+0,4}\text{O}_n$ ($0 \leq x \leq 0,2$)

Враховуючи те, що сумарна кількість кобальту та мангану в цих зразках залишається постійною, можна стверджувати, що їхня структура відповідає шпінельній із "зверхстехіометричними" катіонами літію. Атоми кобальту та мангану займають октаедричні позиції 16d (кобальт не займатиме частково тетраедричні позиції 8a, оскільки на дифрактограмах відсутній рефлекс 220), а літію — розподілені між регулярними тетраедричними 8a та октаедричними 16d.

В інтервалі складу $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{1,6-1,6x}\text{Co}_{1,6x+0,4}\text{O}_n$ $0,3 \leq x \leq 0,8$ утворюються дві основні фази: шпінельної та шаруватої зі структурою LiCoO_2 (рис. 4.33). Водночас у зразках при $x = 0,4$ та $0,5$ присутня домішка Li_2MnO_3 , що виявляється лише по слабких рефлексах при $2\theta \approx 21^\circ$ (Решта ліній манганату

літій не спостерігаються на фоні дуже інтенсивних ліній шпінелі). Із зростанням вмісту кобальту відбувається збільшення вмісту шаруватої фази та зменшення вмісту шпінельної, про що свідчить зміна інтенсивності відповідних ліній на дифрактограмі.

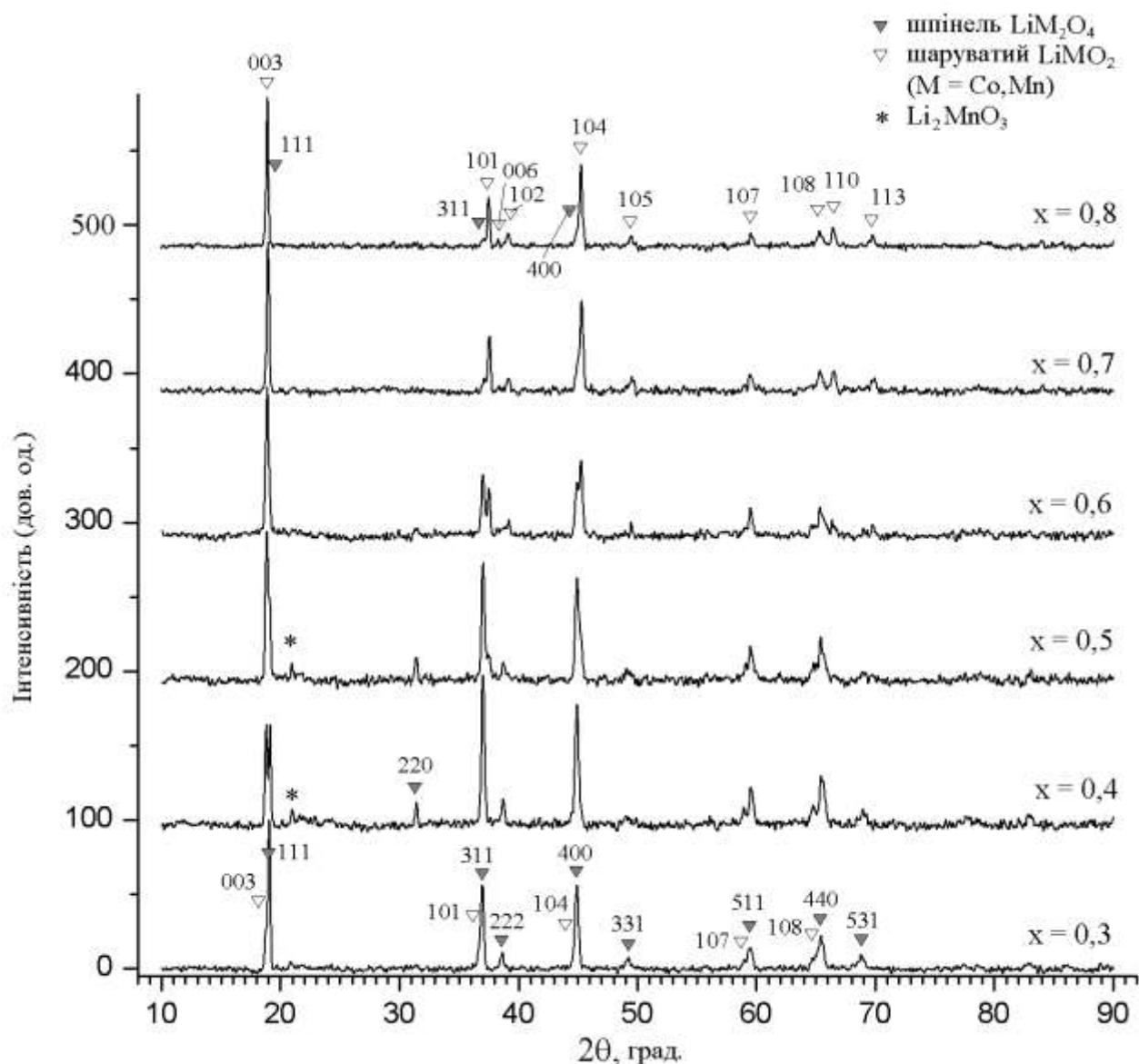


Рис. 4.33 Дифрактограми зразків $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{1,6-1,6x}\text{Co}_{1,6x+0,4}\text{O}_n$ ($0,3 \leq x \leq 0,8$)

Як показано на рис. 4.34, при зростанні вмісту кобальту до значення $x = 0,4$ відбувається зменшення сталої ґратки шпінельної фази. Це свідчить про те, що граничний ступінь заміщення мангану на кобальт у структурі LiMn_2O_4 ще не досягнутий. В інтервалі складу $0,4 \leq x \leq 0,8$ параметр ґратки шпінелі залишається практично постійним (з врахуванням похибок визначення), що

свідчить про її сталий склад. Тобто із шаруватою фазою співіснуватиме фаза шпінелі, де досягнуто граничний ступінь заміщення мангану на кобальт (згідно наведених вище даних, її формула – $\text{LiMn}_{1,05}\text{Co}_{0,95}\text{O}_4$).

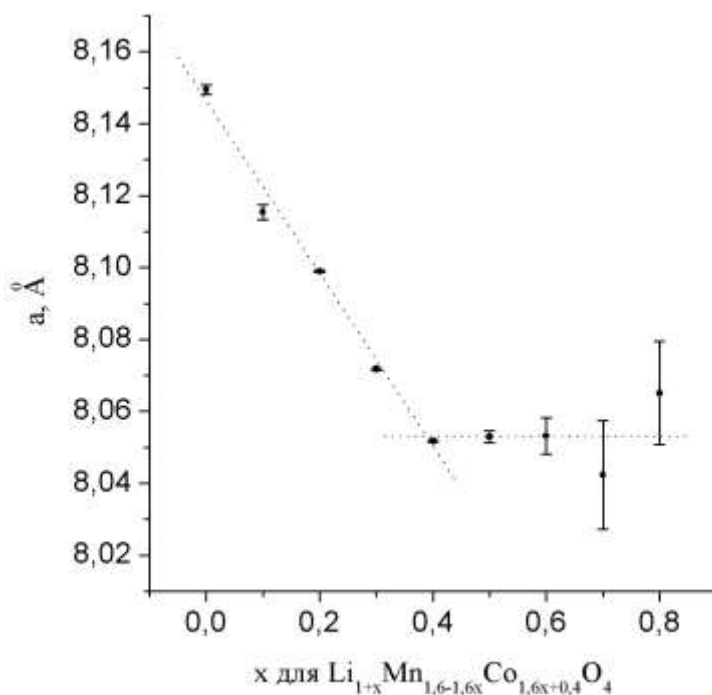


Рис. 4.34 Сталі ґратки шпінельних фаз в системі $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{1,6-1,6x}\text{Co}_{1,6x+0,4}\text{O}_n$

У цих шпінелях відбувається часткове заміщення атомів літію на кобальт у тетраедричних позиціях 8a, про що свідчить поява рефлексу 220 при $2\theta \approx 31^\circ$ (рис. 4.33).

Рентгенофазовий аналіз системи $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{1,6-1,6x}\text{Co}_{1,6x+0,4}\text{O}_n$ вказує на утворення монофазних зразків зі структурою LiCoO_2 при $0,9 \leq x \leq 1,0$ (рис. 4.35).

Як показують визначення сталих ґратки шаруватої фази, які наведено в таблиці 4.6, в інтервалі складу $0,5 \leq x \leq 1,0$ (тобто в ділянці співіснування шпінельної фази із сталим складом та шаруватого кобальтату-манганату літію) спостерігається зростання параметра a та зменшення параметра c і відношення c/a , що свідчить про поступове зменшення вмісту мангану в шаруватій фазі. Натомість відносно великі значення параметрів ґратки для зразків з $x = 0,3$ та $0,4$ можуть свідчити про дуже високий вміст мангану або навіть про утворення твердого розчину $\text{Li}(\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2 - \text{Li}_2\text{MnO}_3$.

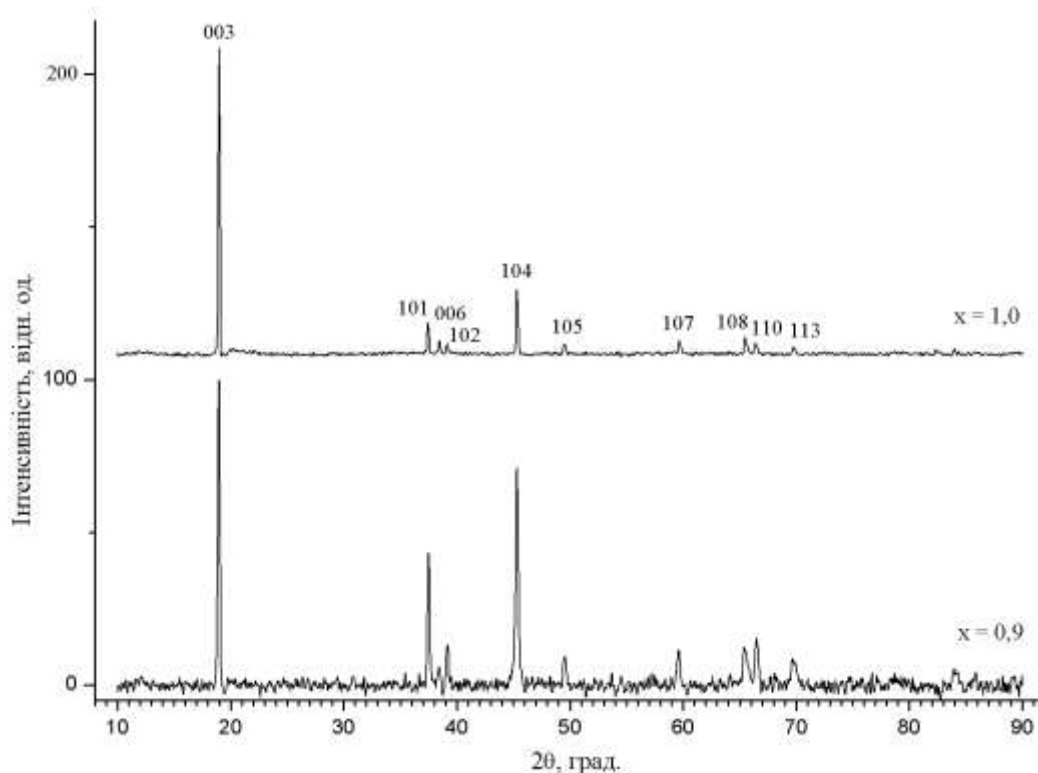


Рис. 4.35 Дифрактограми зразків $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{1,6-1,6x}\text{Co}_{1,6x+0,4}\text{O}_n$ ($0,9 \leq x \leq 1,0$)

Таблиця 4.6

Параметри ґратки шаруватої фази в системі $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{1,6-1,6x}\text{Co}_{1,6x+0,4}\text{O}_n$

x	$a, \text{Å}$	$\Delta a \cdot 10^4, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\Delta c \cdot 10^3, \text{Å}$	c/a
0,3	2,8483	2,0	14,178	3,5	4,978
0,4	2,8546	1,5	14,166	2,7	4,962
0,5	2,8091	3,0	14,133	7,9	5,031
0,6	2,8094	0,7	14,101	2,6	5,019
0,7	2,8082	0,9	14,055	4,7	5,005
0,8	2,8113	0,5	14,096	0,7	5,014
0,9	2,8112	0,6	14,052	1,5	4,998
1,0	2,8137	0,4	14,027	1,1	4,985

Оскільки при $0 \leq x \leq 0,2$ утворюються монофазні зразки зі структурою шпінелі і надлишковою кількістю літію, то вони стають першочерговими кандидатами щодо вивчення їхніх електрохімічних властивостей.

Електрохімічна деінтеркаляція літію у шпінель при $x = 0$ за $4,5 \div 3,0$ В і швидкості $0,1$ С відбувається у дві стадії, що видно на зарядних кривих (рис. 4.36).

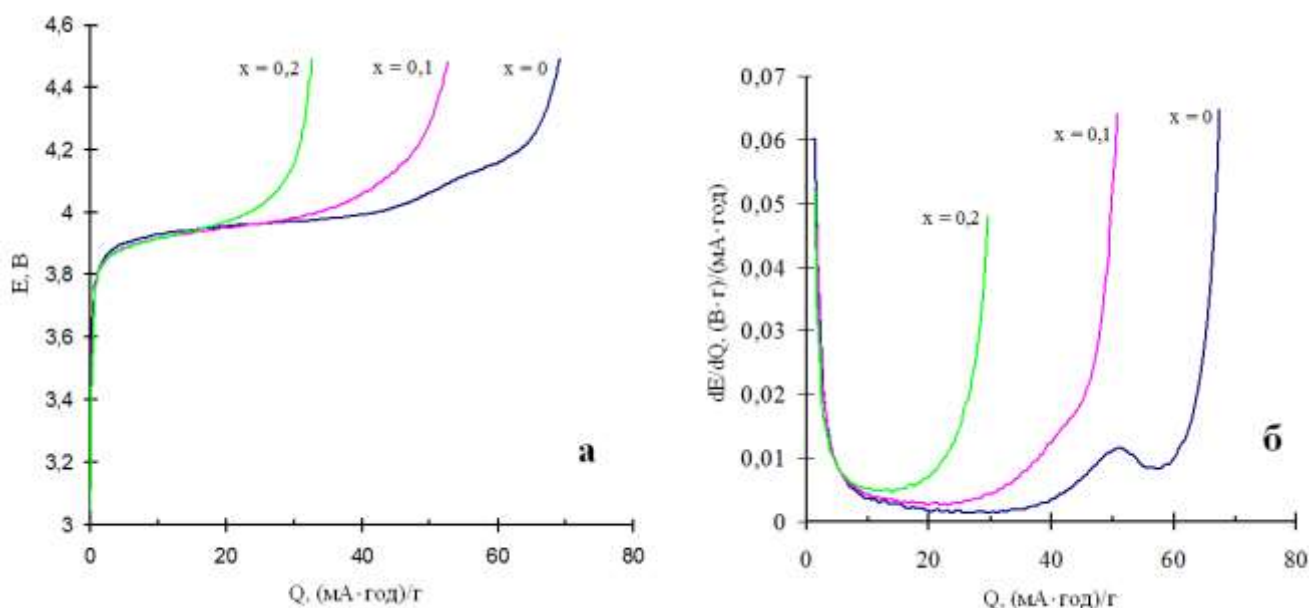
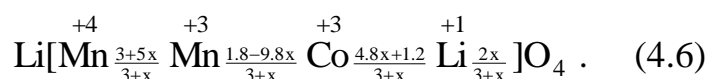


Рис. 4.36 Зарядні (а) та диференціальні зарядні (б) криві для шпінелей $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{1,6-1,6x}\text{Co}_{1,6x+0,4}\text{O}_n$ на двадцятому циклі

Якщо загальну формулу цих оксидів подати у шпінельній нотації, то вона виглядатиме так:



При появі літію в октаедричних позиціях і збільшенні вмісту кобальту цей процес буде вже одностадійним, що особливо чітко видно на диференціальних кривих (рис. 4.36 б), де спостерігається зникнення другого мінімуму для зразків при $x = 0,1$ та $0,2$. Тобто характер процесу оборотної деінтеркаляції літію нагадуватиме такий для LiCoO_2 завдяки одному і тому ж процесу окислення кобальту. Для порівняння див. на рис. 4.37.

Враховуючи те, що під час циклування зверхстехіометричних шпінелей повинен окислюватися як кобальт ($\text{Co} \rightarrow \text{Co}^{+3}$), так і манган ($\text{Mn} \rightarrow \text{Mn}^{+3.5}$), можна розрахувати значення питомих ємностей для кожного зразка (рис. 4.38 а).

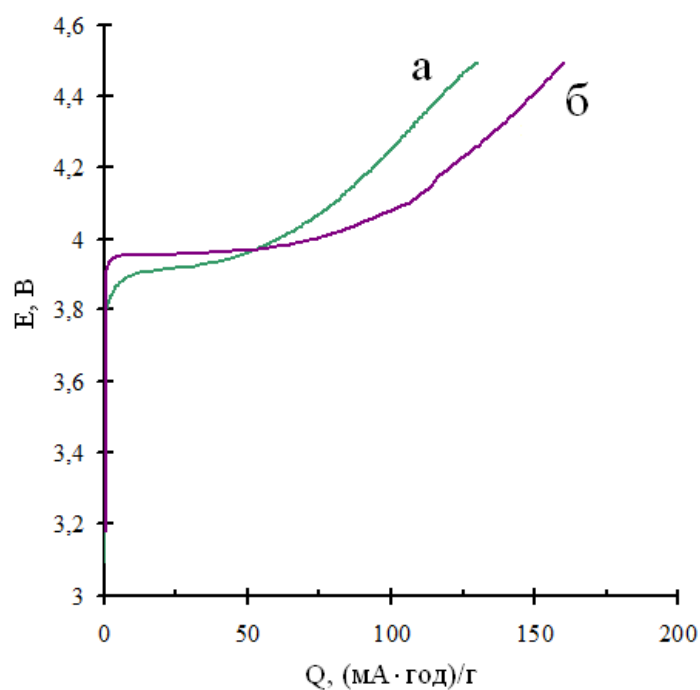


Рис. 4.37 Зарядні криві $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{1,6-1,6x}\text{Co}_{1,6x+0,4}\text{O}_n$ ($x = 0,8$ – а, $x = 1,0$ – б) на п'ятому циклі

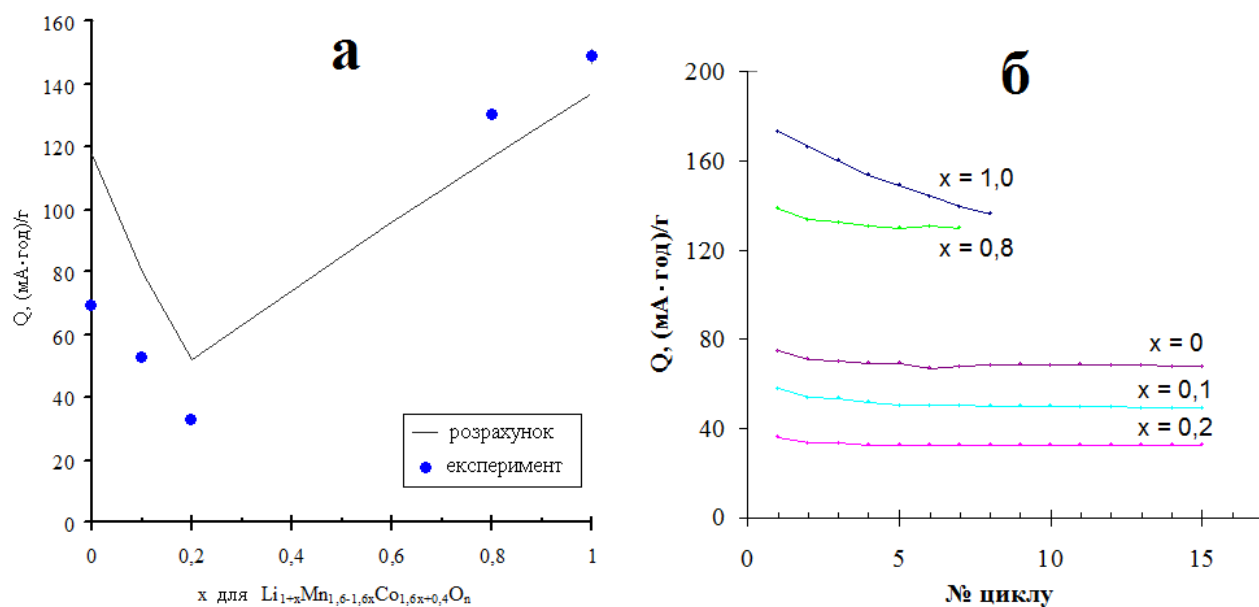


Рис. 4.38 Питомі ємності на п'ятому циклі (а) та зміна зарядної ємності (б) зразків $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{1,6-1,6x}\text{Co}_{1,6x+0,4}\text{O}_n$

Виходячи з формули 4.6, можна сказати, що при зростанні вмісту літію в октаедричних позиціях вміст Mn^{+4} повинен збільшуватися, а вміст Mn^{+3} — зменшуватися. Іншими словами, збільшується середній ступінь окислення

мангану, що спричиняє зменшення параметру ґратки (рис. 4.34). З іншого боку, зменшення вмісту Mn^{+3} повинно призводити до зменшення питомої ємності шпінелей, що підтверджується експериментом (рис. 4.38 а). При досягненні шпінеллю складу $x = 0,2$ (за формулою 4.6 — $x = 0,1837$) весь манган повинен повністю перейти в чотиривалентний стан, і тому при подальшому зростанні вмісту кобальту і літію і утворюватимуться додаткові фази з більшим вмістом останнього — шаруватий $Li(Co,Mn)O_2$ та Li_2MnO_3 . Одночасно катіони кобальту витіснятимуть більші за розміром ($r(Co^{3+}) = 0.55\text{\AA}$, $r(Li^+) = 0.76\text{\AA}$) іони літію, що призводитиме до подальшого зменшення сталої ґратки до $x = 0,4$ (рис. 4.34). Оскільки в утворених фазах манган перебуватиме тільки в чотиривалентному стані, електрохімічна активність оксидів буде забезпечуватися лише за рахунок переходу $Co^{+3} \rightarrow Co^{+3.5}$, а тому із зростанням вмісту кобальту ємності повинні зростати, що спостерігається для зразків при $x = 0,8$ та $1,0$, як це видно на рис. 4.38 а.

Під час циклування заміщених шпінелей помітних втрат ємності не спостерігається, як це видно з рис. 4.38 б. Натомість для $LiCoO_2$ і дещо меншою мірою для суміші $Li(Co,Mn)O_2$ та $Li[Mn,Co]_2O_4$ (при $x = 0,8$) відбувається суттєва її втрата. Можна зауважити, що із зростанням вмісту мангану в оксидній системі зменшується не тільки величина питомої ємності, а і її втрата при циклуванні.

4.5. Висновки до четвертого розділу

Результати експериментальних досліджень, описані в даному розділі, опубліковані у наукових працях [194,195,206] та апробовані на науково-технічних конференціях [199-204].

В разі заміщення атомів мангану на кобальт у структурі $LiMn_2O_4$ утворюються тверді розчини заміщення $LiMn_xCo_{2-x}O_{4-\delta}$ ($2 \geq x \geq 1,05$; $\delta \leq 0,25$) При досягненні складу $x = 1$ оксидна система перестає бути монофазною і складається з двох фаз зі структурою шпінелі. При зростанні вмісту кобальту до

$x = 0,4$ система залишатиметься двофазною, але структура однієї з них змінюється зі шпінельної на шарувату (структурний тип $\alpha\text{-NaFeO}_2$). Показано, що при зростанні вмісту кобальту вміст кисню як в моно-, так і в багатофазних зразках зменшується.

Заміщення ж кобальту на манган у структурі LiCoO_2 призводить до утворення катіондефіцитних твердих розчинів заміщення на основі $\text{LiCoO}_2 - \text{LiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2+\delta}$ ($0,15 \geq x \geq 0$; $\delta \leq 0,1$). Якщо підвищити вміст мангану, то в оксидній системі при ($0,5 \geq x \geq 0,2$) співіснують три фази: шаруватий $\text{LiMn}_{0,15}\text{Co}_{0,85}\text{O}_2$, моноклінний Li_2MnO_3 та шпінель зі сталим складом $\text{LiMn}_{1,05}\text{Co}_{0,95}\text{O}_4$. При досягненні значень $1,0 \geq x \geq 0,6$ оксидна суміш буде двофазною і складатиметься з Li_2MnO_3 та шпінелі змінного складу $\text{Li}(\text{Mn},\text{Co})_2\text{O}_4$. Показано, що у вказаному перерізі загальний вміст кисню монотонно зростає в усьому можливому інтервалі складу.

Зміна складу змішаних оксидів від LiMn_2O_4 до LiCoO_2 у межах складу $0,5 \geq x \geq 0$ у формулі $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{O}_n$ призводить до утворення фаз літій-манган-кобальтової шпінелі змінного складу LiM_2O_4 , для якої ще не досягнуто граничного ступеня заміщення мангану на кобальт, шаруватого LiMO_2 ($M = \text{Mn}, \text{Co}$) та моноклінного Li_2MnO_3 . За $x = 0,6$ співіснують три фази: шаруватого $\text{LiMn}_{0,15}\text{Co}_{0,85}\text{O}_2$, Li_2MnO_3 та шпінелі $\text{LiMn}_{1,05}\text{Co}_{0,95}\text{O}_4$. При $x = 0,7$ та $0,8$ утворюватимуться тільки фази $\text{LiMn}_{0,15}\text{Co}_{0,85}\text{O}_2$ та шпінелі $\text{LiMn}_{1,05}\text{Co}_{0,95}\text{O}_4$. Якщо склад оксидної системи $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{O}_n$ знаходиться в межах $1,0 \geq x \geq 0,85$, то утворюється тільки одна шарувата катіондефіцитна фаза зі структурою LiCoO_2 .

В системі $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{1,6-1,6x}\text{Co}_{1,6x+0,4}\text{O}_n$ при $0 \leq x \leq 0,2$ утворюється одна шпінельна фаза, де атоми мангану та кобальту займають октаедричні позиції, а атоми літію — повністю тетраедричні і частково октаедричні. В інтервалі складу $0,3 \leq x \leq 0,8$ утворюються дві основні фази: шпінельної та шаруватої зі структурою LiCoO_2 ; при $x = 0,4$ та $0,5$ простежується поява домішок Li_2MnO_3 . Монофазні зразки зі структурою LiCoO_2 утворюватимуться в межах складу $0,9 \leq x \leq 1,0$.

Загальну картину фазоутворення в оксидній системі Li-Mn-Co-(O₂) можна подати наступною діаграмою:

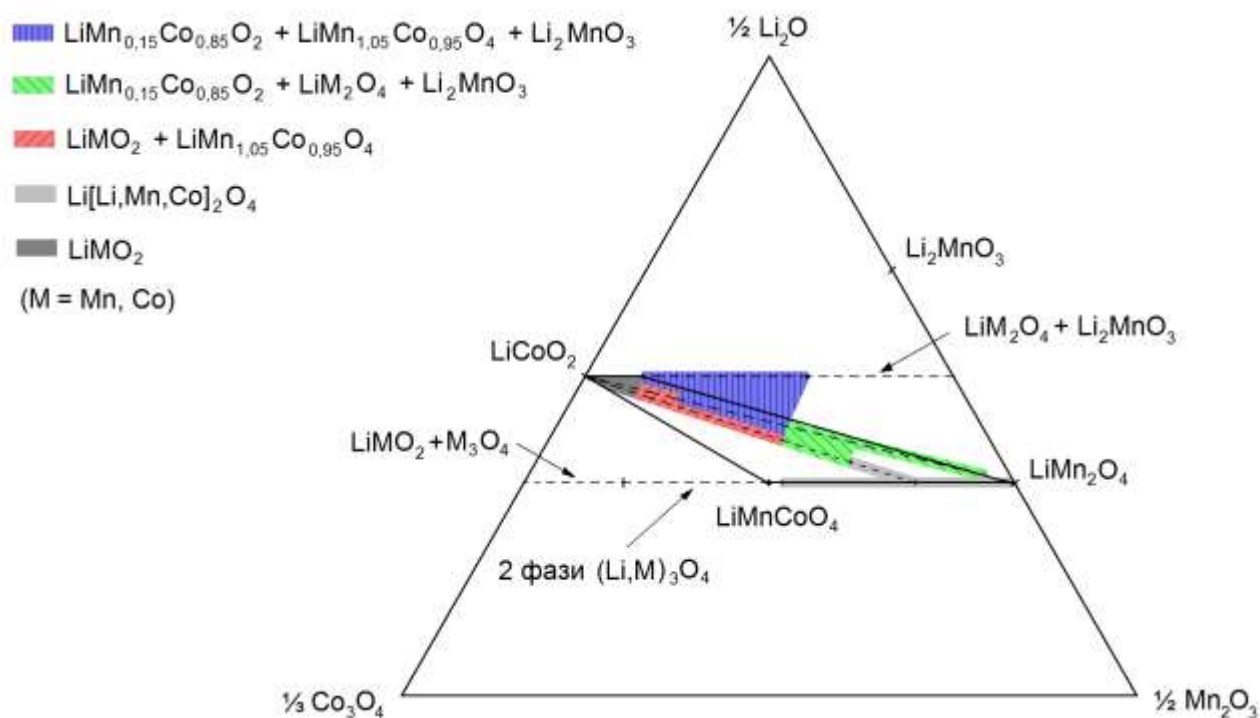


Рис. 4.39 Фазова діаграма псевдопотрійної оксидної системи Li-Mn-Co-(O₂)

Для зразків перерізу $\text{LiMn}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_n$ електрохімічно активними є як шпінельні, так і шаруваті фази як у сумішах, так і в гомогенних зразках, за винятком двох зразків з найвищим вмістом кобальту ($x = 0$ та $0,2$ для формули $\text{LiMn}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_n$), де електрохімічно активною виявляється лише шарувата фаза кобальтату. При заміщенні до 20 % атомів мангану на кобальт в структурі LiMn_2O_4 питома ємність зразків збільшується на 15%, а в разі перевищення цієї межі — стрімко зменшується і проходить через мінімум в ділянці складу $\text{LiMn}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_n$ $x = 0,6 \div 0,8$, після чого знову зростає. Втрати ємності при циклуванні зменшуються в разі зростання вмісту кобальту для гомогенних зразків зі структурою шпінелі.

Для оксидів системи $\text{LiMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_n$ спостерігається електрохімічна активність як шпінельних, так і шаруватих фаз. В разі зростання вмісту мангану в цій системі ємність проходить через мінімум при $x = 0,6$, після чого знову збільшується. Електрохімічно неактивною є лише фаза Li_2MnO_3 , кристали якої

блокують активні фази, що призводить до суттєвого зниження ємності у порівнянні з теоретичним.

Отримано шпінелі складу $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{1,6-1,6x}\text{Co}_{1,6x+0,4}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,2$), для яких спостерігається зменшення питомої ємності та втрат при циклуванні в разі збільшення вмісту кобальту. Як і в попередніх випадках, в сумішах системи $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{1,6-1,6x}\text{Co}_{1,6x+0,4}\text{O}_n$ утворюються суміші шпінельних та шаруватих фаз, а також манганату літію. Електрохімічну активність виявляють шаруваті фази заміщених кобальтатів та заміщених шпінелей.

Якщо загальний катіонний склад оксидної системи належить до трикутника $\text{LiMn}_2\text{O}_4 - \text{LiMnCoO}_4 - \text{Li}_2\text{MnO}_3$, то компонентами утворених сумішей є шпінелі змінного складу $\text{LiMn}_y\text{Co}_{2-y}\text{O}_4$. В ділянках за межами цього трикутника, за винятком перерізу $\text{LiMn}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_n$, компонентами сумішей є шпінелі сталого складу.

РОЗДІЛ 5

ОКСИДНА СИСТЕМА Li – Mn – Ni

5.1. Взаємодія в системі LiHCOO – Ni(HCOO)₂ – O₂

За даними рентгенофазового аналізу, під час сумісного розкладу форміатів Li та Ni (Li : Ni = 1 : 1) за температури 325-425 °С утворюються фази моноклінного Li₂CO₃, оксиду NiO (точніше, змішаного оксиду Li_xNi_{1-x}O) та металічного нікелю (остання з'являється завдяки відновній дії форміат-іонів) (рис. 5.1). За вищих температур (450-800 °С) наявні тільки фази карбонату літію та Li_xNi_{1-x}O, оскільки весь нікель встигає окислитися до оксиду (рис. 5.2).

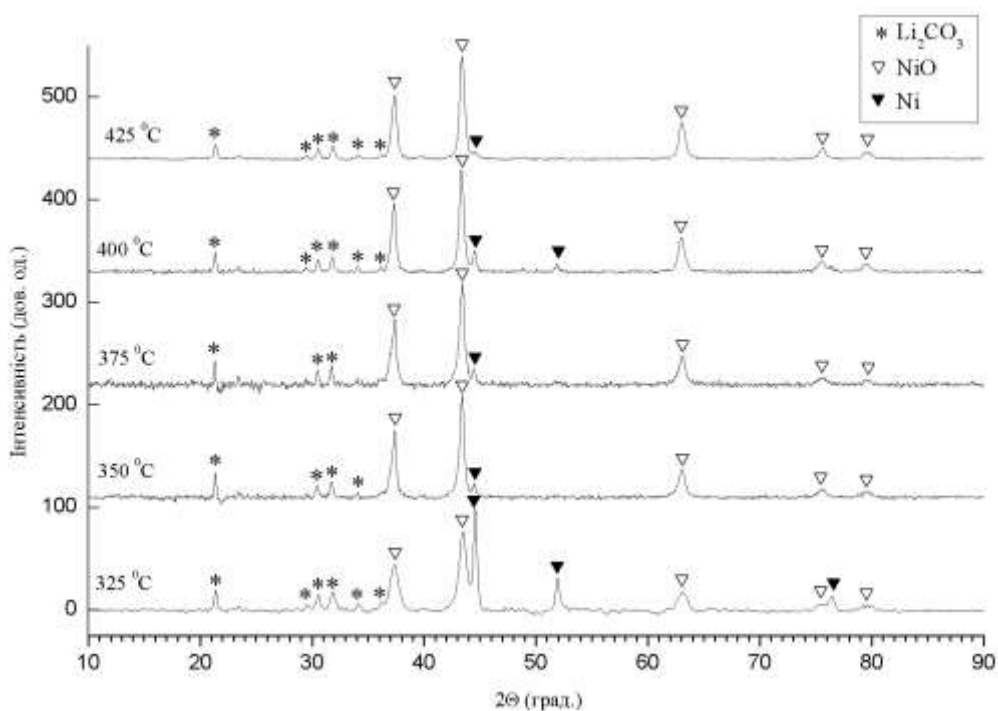
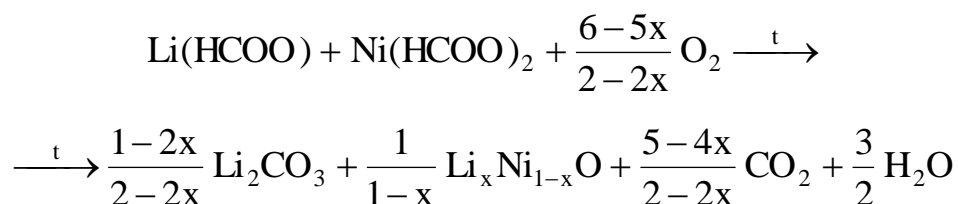


Рис. 5.1 Дифрактограми продуктів розкладу форміатів Li-Ni за 325-425 °С

Таким чином, сумарну реакцію розкладу з окисленням на повітрі форміатів літію-нікелю можна подати так:



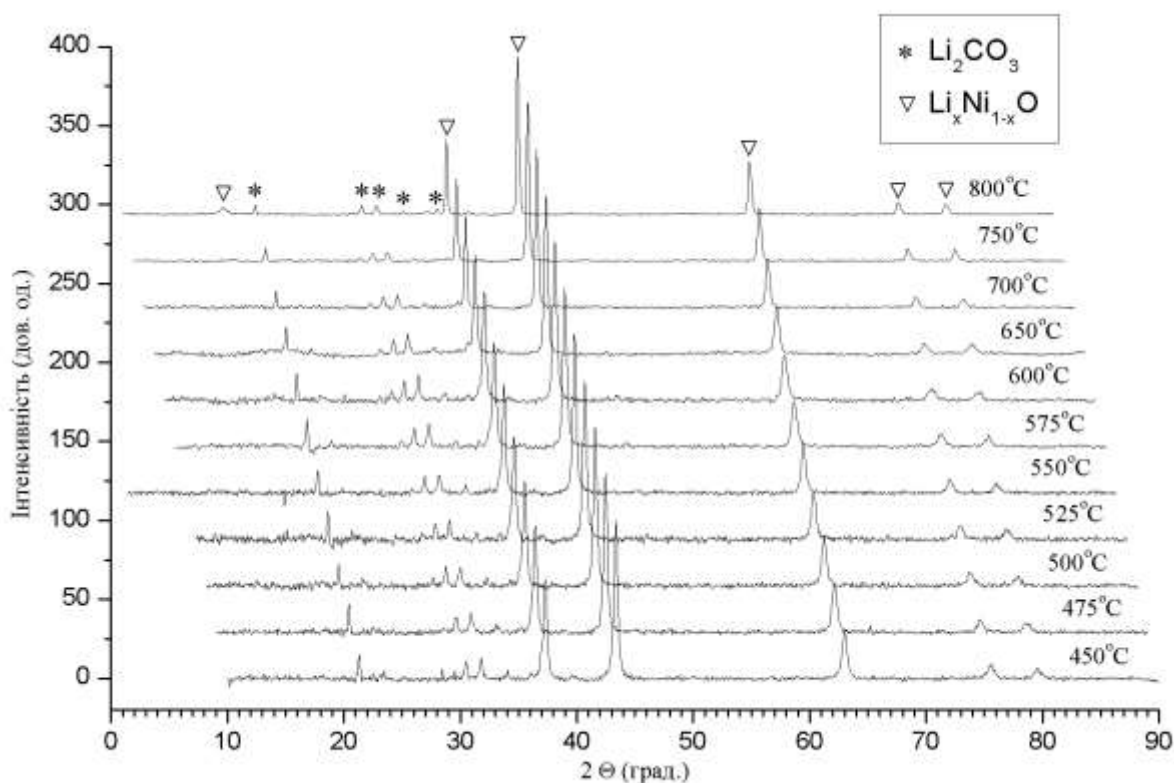


Рис. 5.2 Дифрактограми продуктів піролізу форміатів літію-нікелю на повітрі за 450-800 °С

Відомо, що NiO існує у двох модифікаціях: α - (гексагональній) та β - (кубічній, структурний тип NaCl), які відрізняються параметрами ґратки, а не взаємним розташуванням атомів. Структура α -модифікації може бути отримана зі структури β -форми шляхом видовження кубічної гранецентрованої ґратки вздовж напрямку (111) (об'ємної діагоналі куба). Тому структури обох модифікацій можна описати у гексагональних координатах. Ступінь відхилення структури від ідеальної кубічної можна описати за допомогою відношення $c_{\text{гекс}}/a_{\text{гекс}}$, яке становить $\sqrt{24} \approx 4,899$ для кубічного кристалу. У випадку утворення змішаного оксиду $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ правомірність описання його структури у кубічній системі можна підтвердити, ґрунтуючись на експериментальних значеннях c/a .

Як показано на рис. 5.3, при зростанні температури синтезу у межах 325-550 °С суттєвої зміни параметрів ґратки не спостерігається, а в інтервалі температур 550-800 °С вони помітно зменшуються.

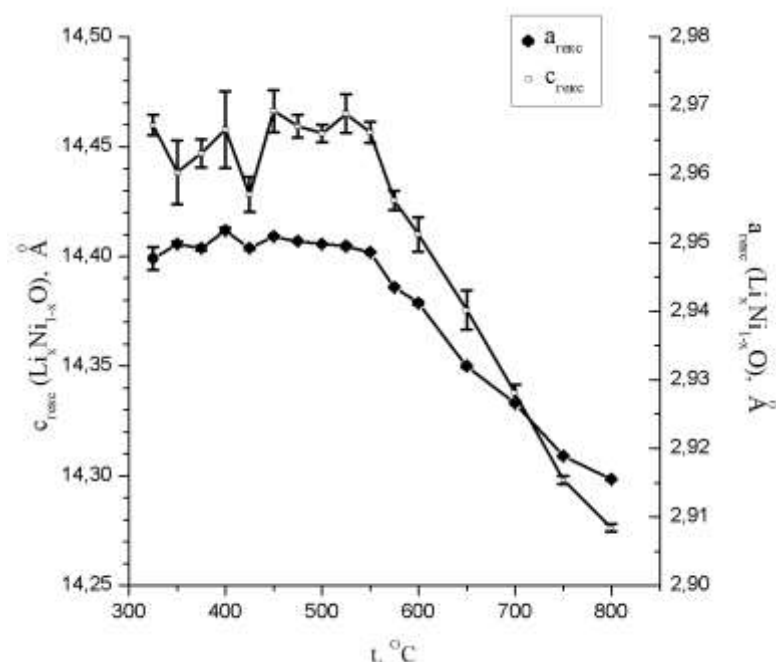


Рис. 5.3 Залежність параметрів ґратки $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ від температури синтезу.

Якщо формулу оксиду літію-нікелю переписати як $\text{Li}^+_x\text{Ni}^{3+}_x\text{Ni}^{2+}_{1-2x}\text{O}$, то стає зрозумілим, що із зростанням вмісту літію повинен збільшуватися і вміст іонів Ni^{3+} . Оскільки усереднений радіус катіонів Li^+ (0,76 Å) та Ni^{3+} (0,56 Å) менший за радіус Ni^{2+} (0,69 Å), то із зростанням вмісту літію сталі ґратки повинні зменшуватися, що показано на рис. 5.3. Структуру $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ у межах 325-800 °C можна вважати кубічною за обчисленими значеннями c/a (з врахуванням похибок визначення параметрів ґратки) (рис. 5.4), але при 800 °C з'являється заборонена для кубічної ґратки лінійка $(003)_{\text{гекс}}$ ($2\theta \approx 18,63$), що свідчить про часткове упорядкування в шарах катіонів та початок деформації кубічної ґратки до гексагональної.

Визначення вмісту літію в $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ за допомогою редокс-титрування (рис. 5.4) показує, що при зростанні температури відбувається поступова заміна катіонів Ni^{2+} на Li^+ з одночасним зростанням вмісту Ni^{3+} . Якщо порівнювати залежності параметру кубічної ґратки та складу $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ від температури, то температура, за якої починає спостерігатися швидке зменшення параметру ґратки (550 °C) не дуже відрізняється від температури, за якої починає помітно зростати вміст літію у $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ (600 °C). Тому можна

зробити висновок, що за температур, вищих за 550-600 °С, на структуру $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ починає впливати вміст літію за рахунок часткового окиснення Ni^{2+} до Ni^{3+} (за атмосферного парціального тиску кисню). Фактично $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ є твердим розчином NiO та LiNiO_2 , параметри ґратки якого, згідно [60, 97, 99-101, 114], залежать тільки від катіонного складу (співвідношення $\text{Li}^+(\text{Ni}^{3+})/\text{Ni}^{2+}$), а не від дефектів аніонної підґратки.

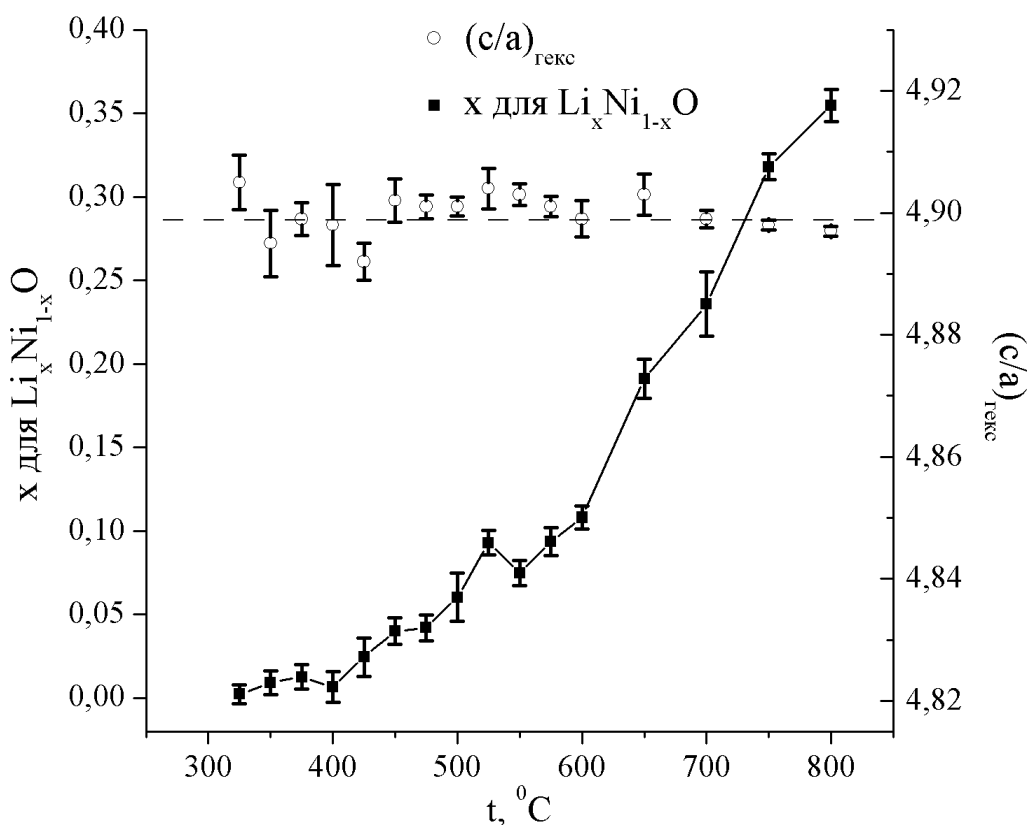


Рис. 5.4 Залежність складу $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ та відношення c/a від температури

5.2. Система $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_n \cdot y\text{CO}_2$

За результатами рентгенофазового аналізу, зразки складу $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_n$ ($0 \leq x \leq 0,5$) є монофазними та зберігають при цьому структуру вихідної прямої шпінелі, утворюючи тверді розчини заміщення на основі LiMn_2O_4 - $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ (рис. 5.5). При зростанні вмісту нікелю відбувається зміщення положень дифракційних максимумів у бік більших кутів, що відповідає зменшенню сталої ґратки з 8,231(7) до 8,174(5) Å (рис. 5.6).

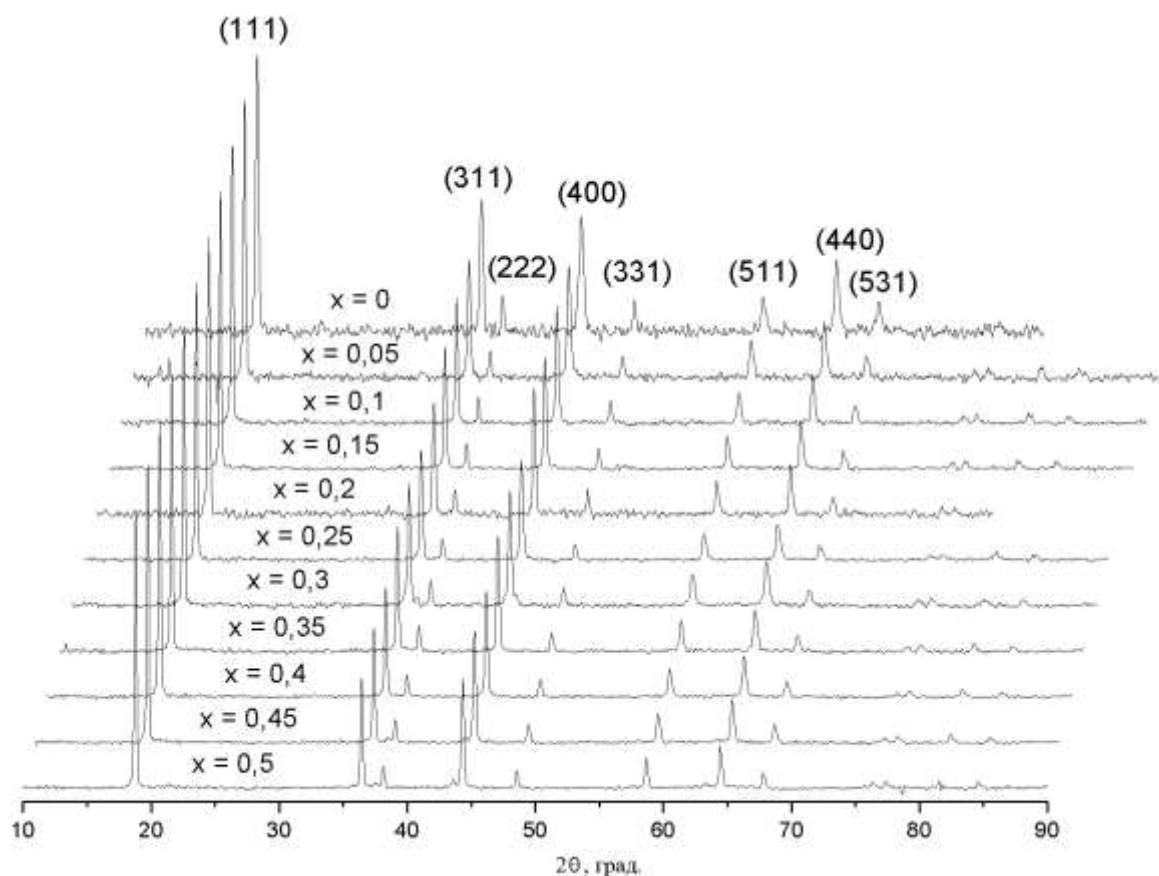


Рис. 5.5 Дифрактограми шпінелей $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,5$)

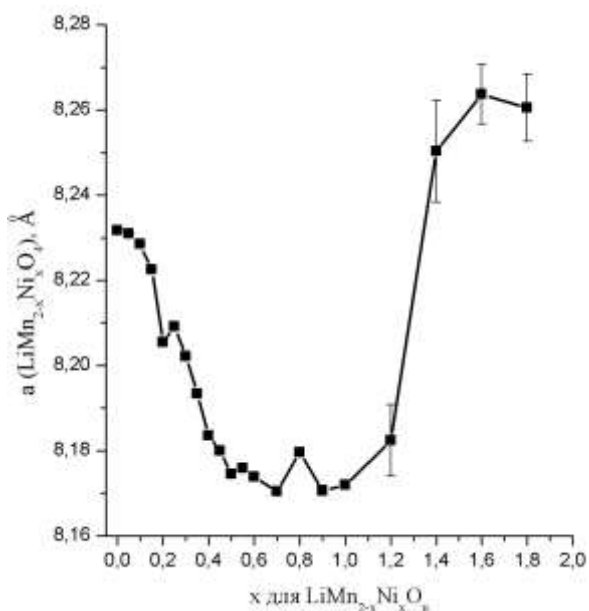


Рис. 5.6 Залежність сталої ґратки шпінельної фази від складу

При досягненні складу $\text{LiMn}_{1,55}\text{Ni}_{0,45}\text{O}_4$ ($x = 0,45$) на дифрактограмі, окрім ліній шпінелі, з'являються малоінтенсивні лінії домішок кубічного NiO за $2\theta \approx$

37,5 (111) та $2\theta \approx 43,6$ (200), що свідчить про вихід складу зразку з ділянки гомогенності. За подальшого зростання вмісту нікелю спостерігається як зростання інтенсивності наявних ліній NiO, так і поява нових при $2\theta \approx 63,4$ (220), а потім і $2\theta \approx 76,3$ (311), що свідчить про збільшення вмісту NiO. Інтенсивності ліній шпінелі при цьому поступово зменшуються. Таким чином, наявність двох фаз — одну зі структурою шпінелі, а іншу зі структурою NaCl — підтверджується в широкому діапазоні складу при $0,55 \leq x < 2,0$ (рис. 5.7).

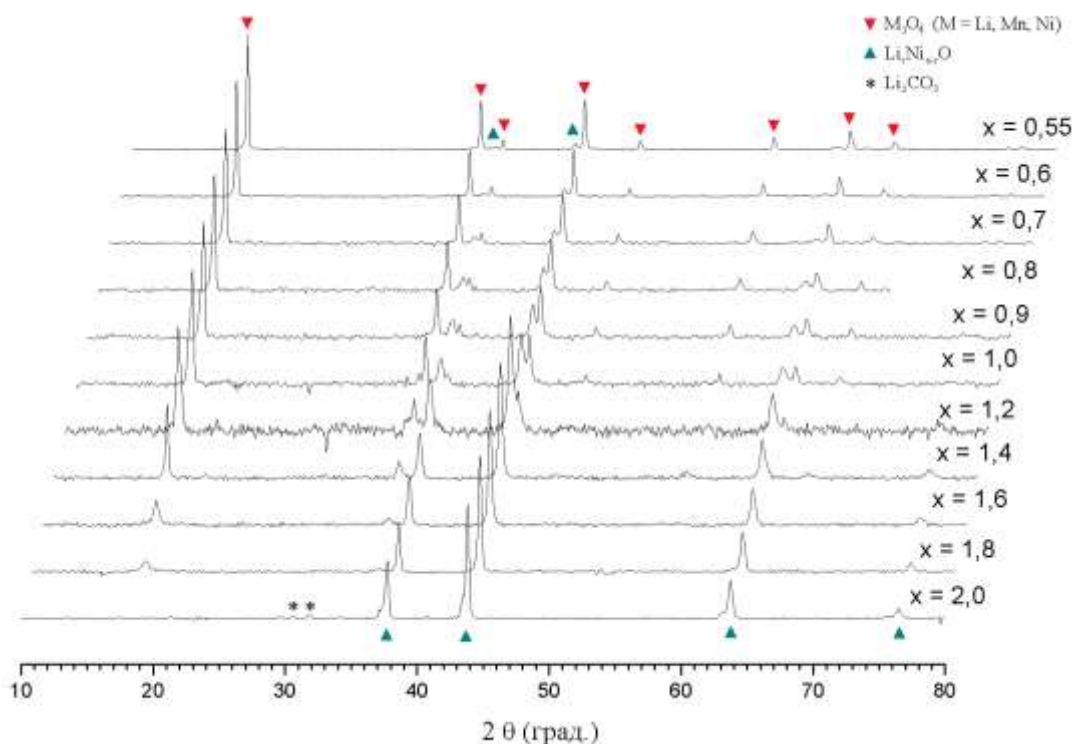
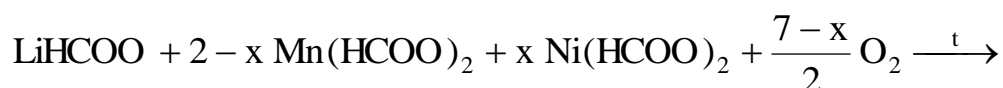
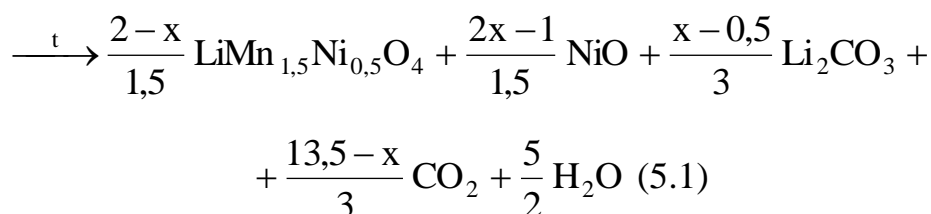


Рис. 5.7 Дифрактограми зразків $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_n$ ($0,55 \leq x \leq 2,0$)

На дифрактограмі зразка з відсутністю мангану ($x = 2,0$) спостерігається поява двох максимумів $2\theta \approx 30,6$ та $2\theta \approx 31,8$ з інтенсивністю, близькою до фоновій, які відповідають фазі карбонату літію. Це дає підстави стверджувати, що вихід складу зразків за межі гомогенності шпінелей $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ супроводжується появою не однієї, а двох додаткових фаз: NiO та Li_2CO_3 . Таким чином, сумарний процес піролізу суміші формиатів літію, мангану та нікелю на повітрі (у спрощеній формі, для $0,5 \leq x \leq 2,0$) можна подати так:





Лінії карбонату літію не виявляються на дифрактограмах з-за: 1) невеликої його кількості в суміші (за рівнянням реакції), 2) низької здатності атомів до розсіювання рентгенівських променів (до його складу входять лише легкі атоми) та 3) частина літію витрачається на утворення, окрім шпінелі, змішаного оксиду $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}$.

Параметр ґратки $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}$ зменшується із зростанням загального вмісту нікелю у зразках (рис. 5.8). Це пояснюється зменшенням кількості шпінельної фази, а, отже, зростанням вмісту NiO та Li_2CO_3 , які можуть реагувати з утворенням змішаного оксиду. Оскільки втиснення Li^+ у ґратку NiO повинно супроводжуватися окисненням Ni до тривалентного стану і зменшенням середнього радіусу катіонів нікелю ($r(\text{Ni}^{2+}) = 0,69$; $r(\text{Ni}^{3+}) = 0,56 \text{ \AA}$), то це і призводить до зменшення параметру ґратки від 4,15(2) до 4,124(4) \AA .

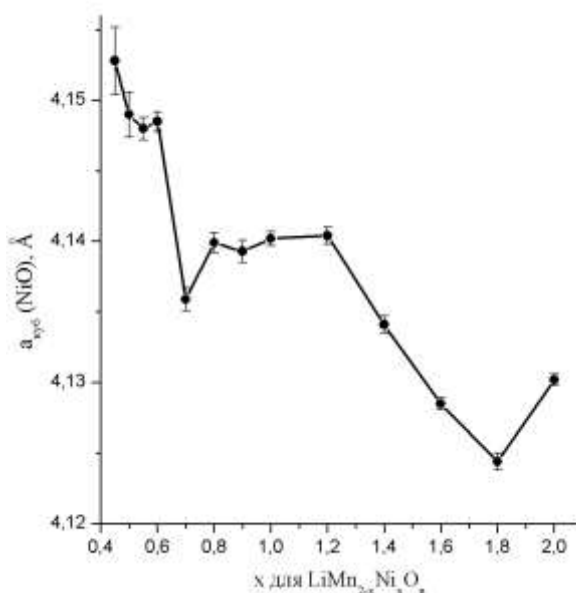


Рис. 5.8 Залежність сталої ґратки $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}$ від складу $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_n$

Залежність параметру ґратки шпінелі $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ від сумарного співвідношення кількості Mn та Ni є складнішою (рис. 5.6). З графіка видно, що

в області гомогенності шпінелі $0 \leq x \leq 0,5$ параметр ґратки зменшується, що викликано зменшенням середнього радіусу катіонів Mn внаслідок зростання їх середнього ступеня окислення (табл. 5.1). При досягненні межі гомогенності стала ґратки $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$, для якої досягнуто граничний ступінь заміщуваності Mn на Ni, залишається сталою в межах складу $0,55 \leq x \leq 1,0$. Тому можна зробити висновок, що у цьому діапазоні співіснують три фази: шпінель $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$, $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}$ та Li_2CO_3 . В разі зростання вмісту нікелю ($1,2 \leq x \leq 2,0$) параметр ґратки шпінелі знову зростає. Можна припустити, що це обумовлено зменшенням середнього ступеня окислення мангану за рахунок утворення твердих розчинів $\text{Li}[\text{Mn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}]\text{O}_4 - \text{Mn}^{+3}[\text{Ni}^{+2}\text{Mn}^{+3}]\text{O}_4$ зі структурою шпінелі, хоча дані про катіонний розподіл у цій системі в літературі відсутні, а його докладне встановлення не входило до переліку задач цієї роботи .

Таблиця 5.1

Усереднений ступінь окислення мангану в $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$

x для $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$	k для Mn^{k+} (розрахунок)	k для Mn^{k+} (експеримент)
0	3,50	3,50
0,05	3,54	3,49
0,1	3,58	3,54
0,15	3,62	3,58
0,2	3,67	3,66
0,25	3,71	3,67
0,3	3,76	3,62
0,35	3,82	3,77
0,4	3,88	3,84
0,45	3,94	3,84
0,5	4,00	3,89

Такий поділ складу на три ділянки — одну гомогенну та дві гетерогенні

— частково підтверджують результати аналізу на вміст кисню (рис. 5.9). У ділянці гомогенності вміст кисню виявляється практично сталим і не набагато меншим за очікуваний, виходячи з формули “стехіометричної” шпінелі $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$. Із зростанням ступеня заміщення Mn на Ni збільшується середній ступінь окиснення мангану, що призводить до зменшення сталої ґратки шпінелей. При зростанні вмісту нікелю (перша ділянка гетерогенності) вміст кисню, розрахований з рівняння (5.1), повинен зменшуватися за лінійним законом, що і спостерігається при $0,55 \leq x \leq 1,4$. У межах складу $1,4 \leq x \leq 2,0$ (друга ділянка гетерогенності) спостерігається деяке зростання вмісту кисню у порівнянні з очікуваним. Такі відхилення можуть бути зумовлені: 1) нестехіометричністю твердих розчинів $\text{Li}[\text{Mn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}]\text{O}_4 - \text{Mn}[\text{NiMn}]\text{O}_4$, що повинно призводити до зменшення вмісту кисню та 2) утворенням змішаних оксидів зі структурою кам’яної солі – $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ або $\text{Ni}_6\text{Mn}\square\text{O}_8$, що призвело б до його зростання. Оскільки спостерігаються позитивні відхилення вмісту кисню від розрахованого, перевагу слід надати другому фактору.

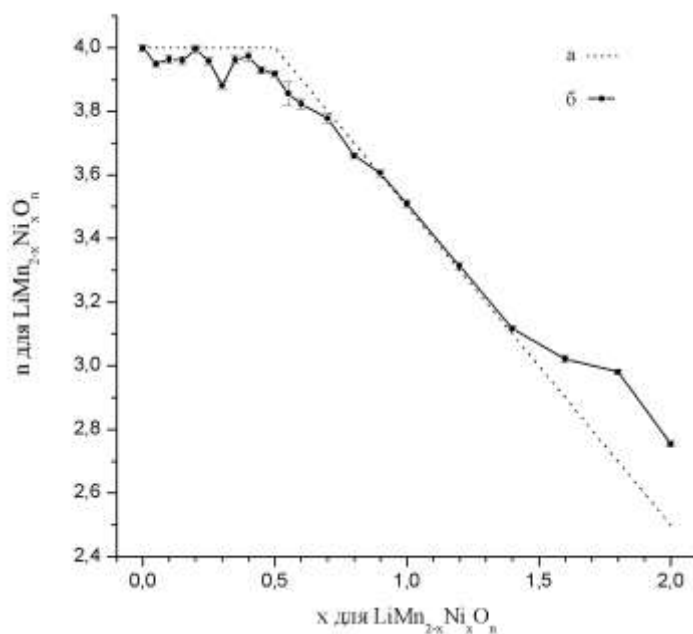


Рис. 5.9 Залежність вмісту кисню у $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4 \cdot z\text{CO}_2$ від складу

(а – розраховані, б – експериментальні значення, $z \leq \frac{x - 0,5}{3}$)

5.3. Система $\text{LiMn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_n$

Рентгенофазовий аналіз зразків $\text{LiMn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_n$ ($0 \leq x \leq 0,5$) (рис. 5.10) показує наявність при $x = 0$ двох фаз: NiO (точніше $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}$) та моноклінного Li_2CO_3 . Структуру $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}$ доцільно описувати у гексагональній системі координат, враховуючи наявність в системі катіонів Li^+ та дуже слабого рефлексу на рентгенограмі при $2\theta \approx 18,64$ (003). При $x = 0,5$ наявна одна фаза $\text{LiMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$ з шаруватою структурою. Під час зростання x кількість Li_2CO_3 зменшується, оскільки малоінтенсивні лінії карбонату літію $2\theta \approx 21,3$ (110), $2\theta \approx 30,5$ (-202) та $2\theta \approx 31,8$ (002) зникають з рентгенограм. Натомість присутність ліній від оксидної фази на всіх дифрактограмах при $2\theta \approx 43,9$ (104) та $2\theta \approx 63,8$ (110), а також зростання інтенсивності ліній $2\theta \approx 18,6$ (003) та $2\theta \approx 36,5$ (101) показує утворення ряду твердих розчинів заміщення на основі $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}$ та $\text{LiMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$, які мають подібну шарувату структуру та близькі параметри ґратки.

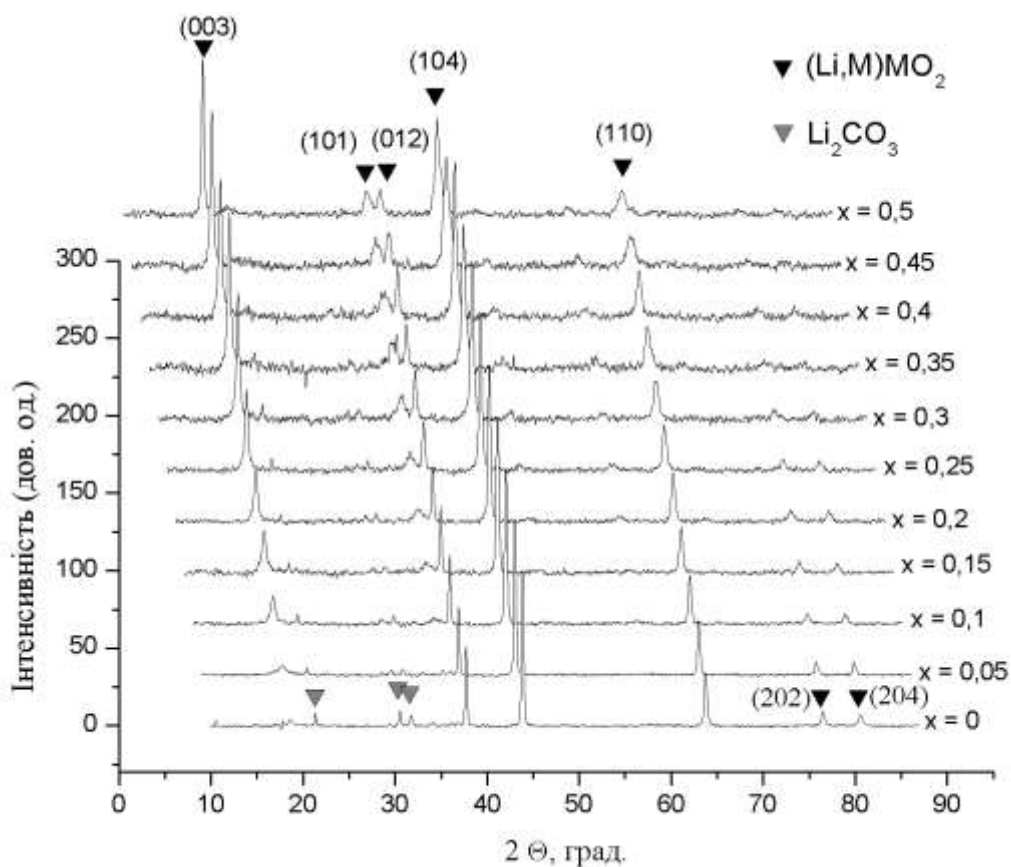


Рис. 5.10 Рентгенограми зразків $\text{LiMn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_n$ ($0 \leq x \leq 0,5$)

Одним з наслідків деформації кубічної ґратки до гексагональної є зміна співвідношення інтенсивностей $I(003)/I(104)$ та $I(101)/(I(006) + I(102))$, які, за наявності шаруватої структури та відсутності розупорядкування між окремими шарами катіонів повинні бути більшими за одиницю (для першого найчастіше $1,2 \div 1,8$, для другого ~ 2). У разі зростання вмісту мангану ці співвідношення зростають (таблиця 5.2), що свідчить про деформацію кубічної ґратки до гексагональної. Але в той час значення першого співвідношення менше за одиницю, а другого — менше двох, що вказує на значний ступінь катіонної розупорядкованості.

Таблиця 5.2

Співвідношення інтенсивностей ліній для $(\text{Li},\text{M})\text{MO}_2$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Ni}$)

x для $\text{LiMn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_n$	$I(003)/I(104)$	$I(101)/(I(006) + I(102))$
0	0,07	0
0,05	0,24	0
0,1	0,34	0
0,15	0,47	0,56
0,2	0,44	0,86
0,25	0,59	0,90
0,3	0,76	1,17
0,35	0,84	1,64
0,4	0,88	1,72
0,45	0,72	1,26
0,5	0,84	1,32

Як показано у таблиці 5.3, при зростанні вмісту мангану параметр ґратки a зменшується від 2,919(8) до 2,90(0) Å, але параметр c суттєво не змінюється (враховуючи похибки його визначення). Як результат, відношення c/a дещо зростає від 4,895 до 4,92, тому можна казати про другий доказ поступової

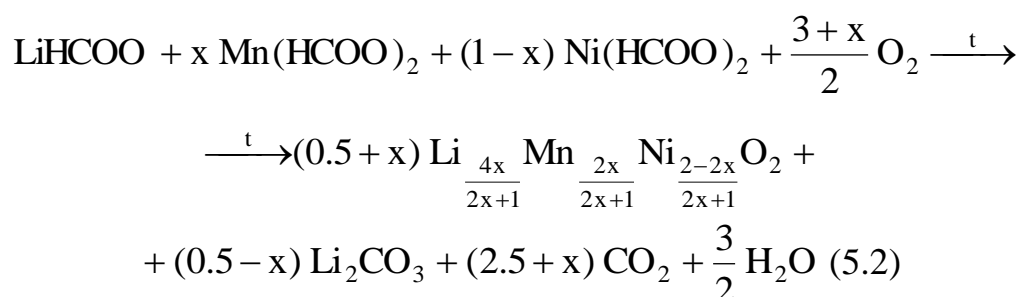
деформації структури оксиду від кубічної до гексагональної. Зменшення сталої ґратки а можна пояснити збільшенням вмісту іонів Mn^{4+} з невеликим радіусом (0,53 Å) у порівнянні з радіусами інших катіонів Li^+ , Ni^{3+} , Ni^{2+} (0,76, 0,56 та 0,69 Å відповідно), які можуть бути присутні в оксиді.

Таблиця 5.3

Параметри ґратки оксидної фази для перерізу $LiMn_xNi_{1-x}O_n$ ($0 \leq x \leq 0,5$)

x для $LiMn_xNi_{1-x}O_n$	a , Å	c , Å	c/a
0	2,9198(2)	14,29(1)	4,895(4)
0,05	2,9127(2)	14,273(8)	4,900(3)
0,1	2,9134(3)	14,29(1)	4,908(5)
0,15	2,9120(3)	14,29(1)	4,907(5)
0,2	2,9091(3)	14,24(1)	4,898(5)
0,25	2,9085(6)	14,27(2)	4,91(1)
0,3	2,9073(8)	14,27(2)	4,91(1)
0,35	2,905(1)	14,28(3)	4,91(1)
0,4	2,905(1)	14,27(3)	4,91(1)
0,45	2,903(2)	14,25(5)	4,91(2)
0,5	2,900(2)	14,29(7)	4,92(3)

Виходячи з результатів рентгенофазового аналізу, нехтуючи можливим утворенням змішаного оксиду $Li_yNi_{1-y}O$, у першому наближенні процес піролізу суміші формиатів літію, мангану та нікелю ($Li/(Mn+Ni) = 1$) можна записати таким сумарним рівнянням:



З рівняння (5.2) видно, що серед продуктів піролізу наявний змішаний оксид, який є представником неперервного ряду твердих розчинів на основі $\text{LiMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$ та NiO . Якщо записати бруто-формулу нелетких продуктів піролізу як $\text{LiMn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_n \cdot (0,5-x)\text{CO}_2$, то значення n повинні зростати при збільшенні вмісту мангану, що підтверджується результатами редокс-титрування (рис. 5.11).

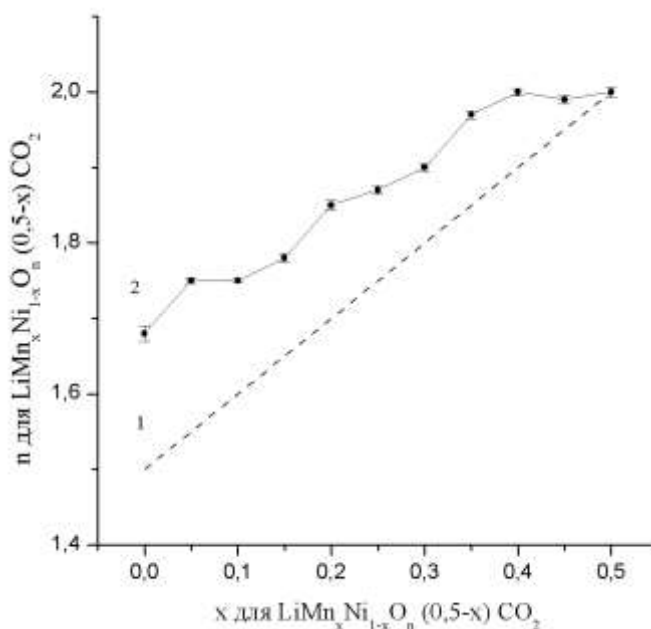
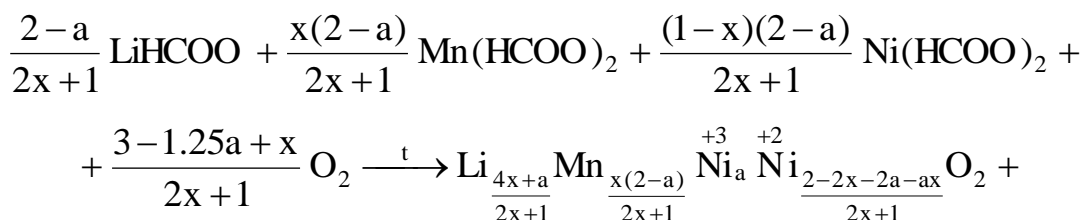
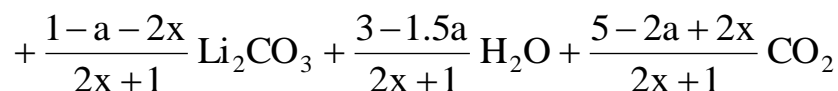


Рис. 5.11 Залежність вмісту кисню від складу зразків $\text{LiMn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_n \cdot (0,5-x)\text{CO}_2$: 1 – розраховані, 2 – експериментальні значення

Як видно з графіка, експериментальні значення n більші, ніж розраховані з рівняння (5.2) (у випадку утворення твердих розчинів $\text{LiMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2 - \text{NiO}$), але менші за $n = 2$ (у випадку утворення розчинів $\text{LiMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2 - \text{LiNiO}_2$). Тому утворені оксиди є твердими розчинами на основі $\text{LiMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2 - \text{LiNiO}_2 - \text{NiO}$, і сумарний процес розкладу суміші формиатів Li, Mn та Ni можна записати так:





5.4. Переріз $\text{Li}_{1+3x}\text{Mn}_{2-2x}\text{Ni}_{2x}\text{O}_n$

Рентгенофазовий аналіз оксидів $\text{Li}_{1+3x}\text{Mn}_{2-2x}\text{Ni}_{2x}\text{O}_n$ ($0 \leq x \leq 0,2$) (рис. 5.12) показує утворення монофазного зразка LiMn_2O_4 зі структурою шпінелі при $x = 0$ та двофазних при $x = 0,1$ та $0,2$, де присутні моноклінний Li_2MnO_3 та шпінель LiM_2O_4 ($M = \text{Mn}, \text{Ni}$). При зростанні вмісту нікелю збільшується вміст Li_2MnO_3 в суміші, бо зростають інтенсивності його ліній: спочатку при $x = 0,1$ з'являється лінія $2\theta \approx 44,7$ (131), а потім при $x = 0,2$ лінії $2\theta \approx 36,9$ (-201) та $2\theta \approx 65,5$ (331). Найбільш інтенсивна лінія (001) від Li_2MnO_3 на рентгенограмах не спостерігається з-за співпадання з дуже інтенсивною лінією (111) шпінелі LiM_2O_4 .

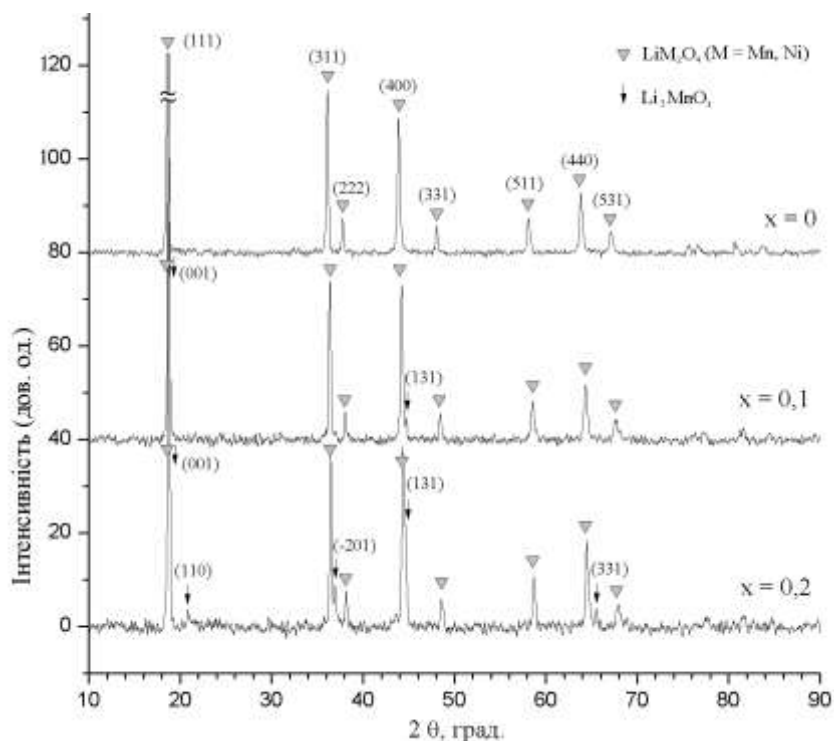


Рис. 5.12 Дифрактограми зразків $\text{Li}_{1+3x}\text{Mn}_{2-2x}\text{Ni}_{2x}\text{O}_n$ ($0 \leq x \leq 0,2$)

При зростанні вмісту нікелю рентгенограми зразків з $x = 0,3$ та $0,4$ (рис. 5.13) показують наявність трьох фаз: шпінелі LiM_2O_4 ($M = \text{Mn}, \text{Ni}$),

гексагонального $(\text{Li}, \text{Mn}, \text{Ni})_2\text{O}_2$ та кубічного NiO (точніше, враховуючи наявність літію, $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ з параметрами ґратки 4,14(6) та 4,11(7) Å при $x = 0,3$ та 0,4 відповідно). Гексагональна фаза є твердим розчином на основі Li_2MnO_3 та $\text{Li}(\text{Mn}, \text{Ni})\text{O}_2$, про що свідчить поява асиметричної лінії при $2\theta \approx 20,8$ (110 у моноклінній установці). Як видно на рис. 5.13, інтенсивність ліній шпінелі зменшується, а фази $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ збільшується при зростанні x . В межах складу $0 \leq x \leq 0,4$ лінії шпінелі при зростанні вмісту нікелю зміщуються в бік більших кутів, що відповідає зменшенню сталої ґратки, як показано на рис. 5.14.

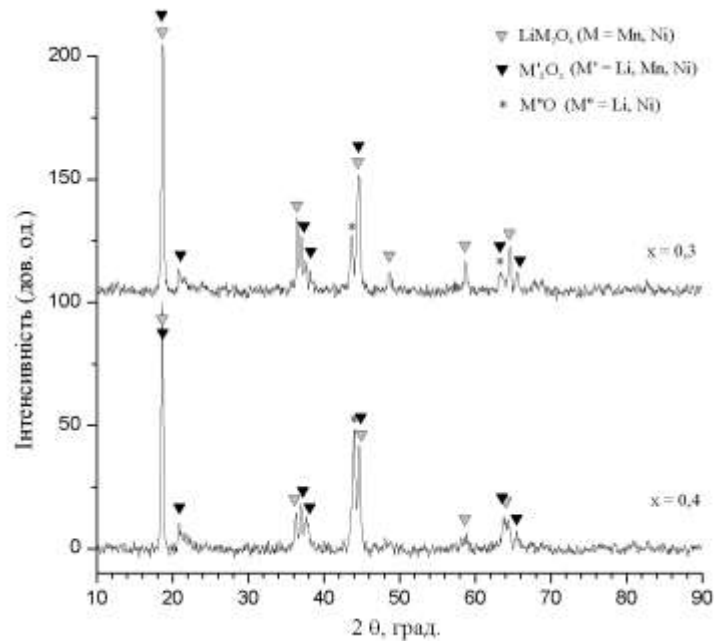


Рис. 5.13 Дифрактограми зразків $\text{Li}_{1+3x}\text{Mn}_{2-2x}\text{Ni}_{2x}\text{O}_n$ ($x = 0,3$ та $0,4$)

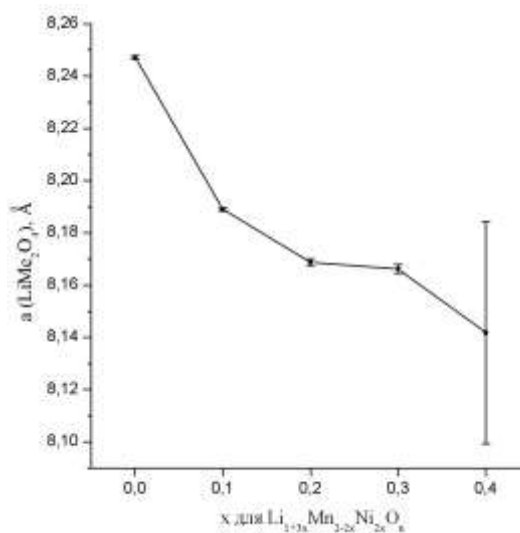


Рис. 5.14 Стала ґратки шпінельної фази у системі $\text{Li}_{1+3x}\text{Mn}_{2-2x}\text{Ni}_{2x}\text{O}_n$

У межах складу $\text{Li}_{1+3x}\text{Mn}_{2-2x}\text{Ni}_{2x}\text{O}_n$, $0,5 \leq x \leq 1$, за даними рентгенофазового аналізу, співіснують дві фази: моноклінного карбонату літію та гексагонального змішаного оксиду $(\text{Li}, \text{Mn}, \text{Ni})_2\text{O}_2$ з шаруватою структурою, як показано на рис. 5.15.

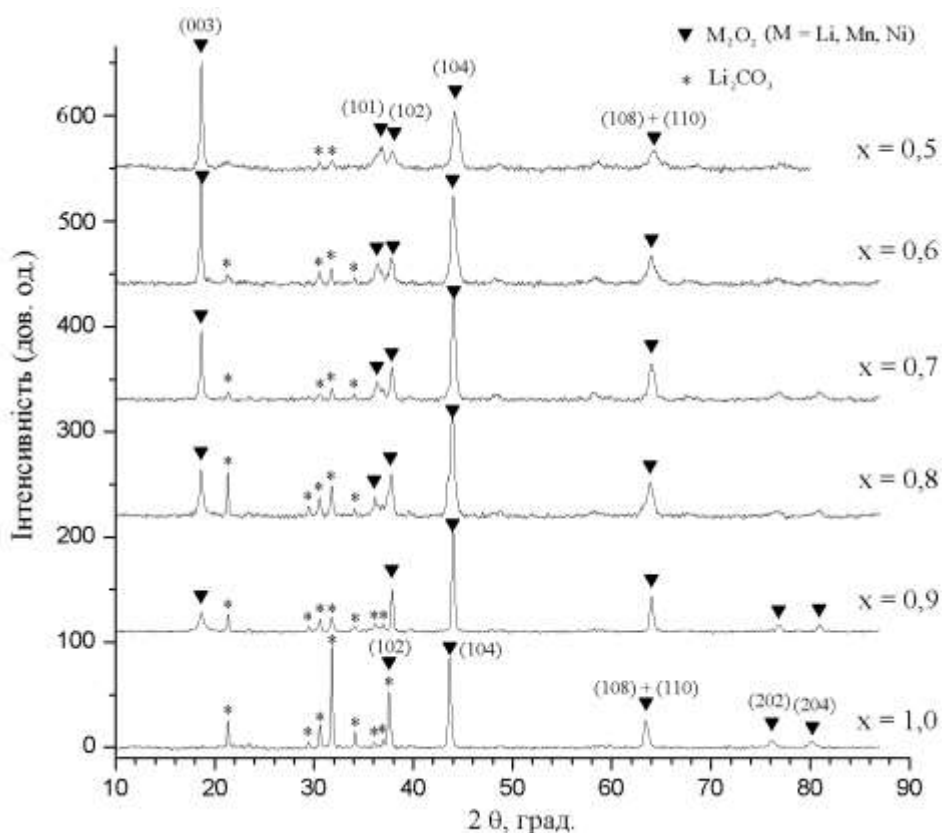


Рис. 5.15 Дифрактограми зразків $\text{Li}_{1+3x}\text{Mn}_{2-2x}\text{Ni}_{2x}\text{O}_n$ ($0,5 \leq x \leq 1$)

Параметри ґратки гексагональної фази подано у таблиці 5.4, звідки видно, що зі зростанням вмісту нікелю та літію сталі ґратки збільшуються. Це пов'язано із зменшенням вмісту катіонів Mn^{4+} з меншим радіусом ($0,53 \text{ \AA}$), ніж для Li^+ та Ni^{2+} ($0,76$ та $0,69 \text{ \AA}$ відповідно). Відношення c/a зменшується зі зростанням вмісту нікелю від $5,0$ до $4,899$, тобто до величини, що відповідає утворенню ідеальної кубічної ґратки. Зміна симетрії ґратки від гексагональної до кубічної простежується на рентгенограмах: зменшується відношення інтенсивностей $I(003)/I(104)$ та $I(101)/I(102 + 006)$, що свідчить про зростання ступеня змішування між окремими катіонними шарами, і, нарешті, переходу до статистичного розподілу катіонів при $x = 1$ (простежується за відсутністю ліній

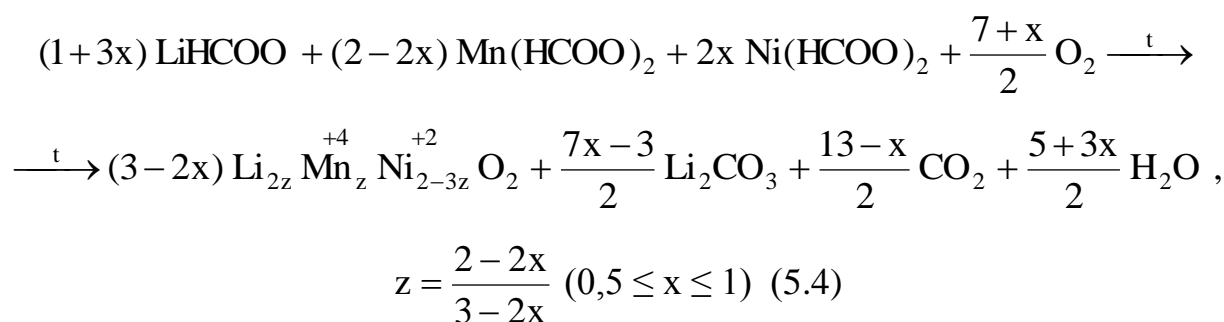
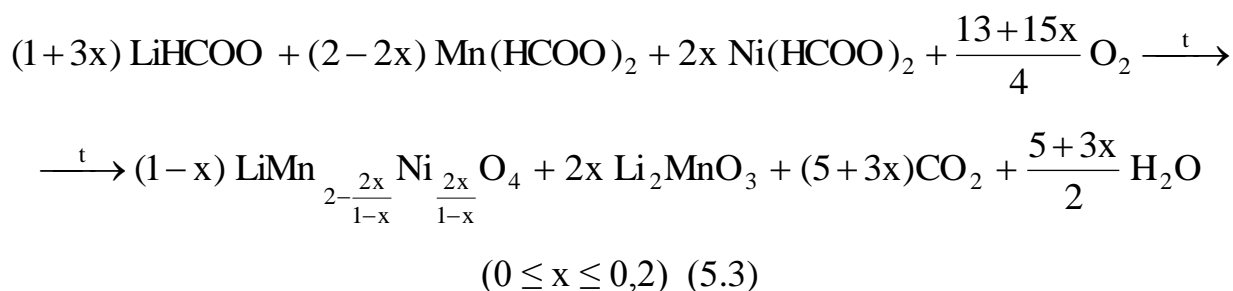
(003) та (101)).

Таблиця 5.4

Параметри ґратки гексагонального (Li, Mn, Ni)₂O₂.

x	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	c/a
0,3	2,853(5)	14,26(6)	5,00(3)
0,4	2,848(2)	14,27(2)	5,01(1)
0,5	2,890(7)	14,3(1)	4,94(5)
0,6	2,900(7)	14,3(1)	4,94(5)
0,7	2,904(1)	14,27(2)	4,915(7)
0,8	2,916(4)	14,28(5)	4,89(2)
0,9	2,9090(3)	14,264(6)	4,903(3)
1	2,9315(5)	14,36(1)	4,899(5)

Спираючись на дані рентгенофазового аналізу, сумарні процеси сумісного розкладу формиатів літію, мангану та нікелю можна подати такими рівняннями:



Необхідно зауважити, що при написанні рівняння (5.4) задля спрощення використано припущення про те, що під час синтезу а) не утворюються сполуки

з помітним дефіцитом катіонів та б) Ni^{2+} не окислюється до Ni^{3+} . Треба також зазначити, що, знаючи граничний ступінь заміщуваності мангану на нікель у літій-мангановій шпінелі (25%), можна передбачити максимальне значення x , коли розклад суміші форміатів відбувається за рівнянням (5.3). Елементарні підрахунки показують, що це значення дорівнює 0,2, що підтверджують результати рентгенофазового аналізу та редокс-титрування (про що йтиметься нижче).

Результати редокс-титрування зразків $\text{Li}_{1+3x}\text{Mn}_{2-2x}\text{Ni}_{2x}\text{O}_n$ ($0 \leq x \leq 1$) подано на рис. 5.16. Оскільки у межах складу $0,3 \leq x \leq 0,4$ важко скласти рівняння сумарної реакції синтезу, то доцільно подати результати аналізу, використовуючи масову частку “активного” кисню ($\omega(\text{O}_{\text{акт}})$), тобто того кисню, приєднання якого спричиняє перехід атомів d-металів зі ступеня окислення +2 до +3 чи +4, оскільки ця величина може бути обрахована тільки за результатами редокс-титрування та не потребує даних про фазовий склад продуктів реакції. На рис. 5.16 наведено експериментальні (суцільна лінія) та розраховані (пунктирна) за рівняннями (5.3) та (5.4) значення масової частки “активного” кисню. Для розрахунку вмісту кисню для значень $x = 0,3$ та $0,4$ було використано такі припущення: а) зразок не містить карбонату літію (його лінії на рентгенограмах відсутні), б) в умовах синтезу манган переходить у чотиривалентний стан, а весь нікель залишається двохвалентним. Тоді брутто-формулу утворених оксидів можна записати як $\text{Li}_{2z}\text{Mn}_z\text{Ni}_{2-3z}\text{O}_2$. В інтервалі $0 \leq x \leq 0,2$ ці значення $\omega(\text{O}_{\text{акт}})$ практично не змінюються, а, починаючи з $x = 0,3$, спостерігається її зменшення. В діапазоні складу $0,3 \leq x \leq 0,6$ розраховані та експериментальні значення досить близькі, а в інтервалі $0,7 \leq x \leq 1$ спостерігається деяке збільшення значень $\omega(\text{O}_{\text{акт}})$ в порівнянні з розрахунковими, що пояснюється утворенням деякої кількості тривалентного нікелю.

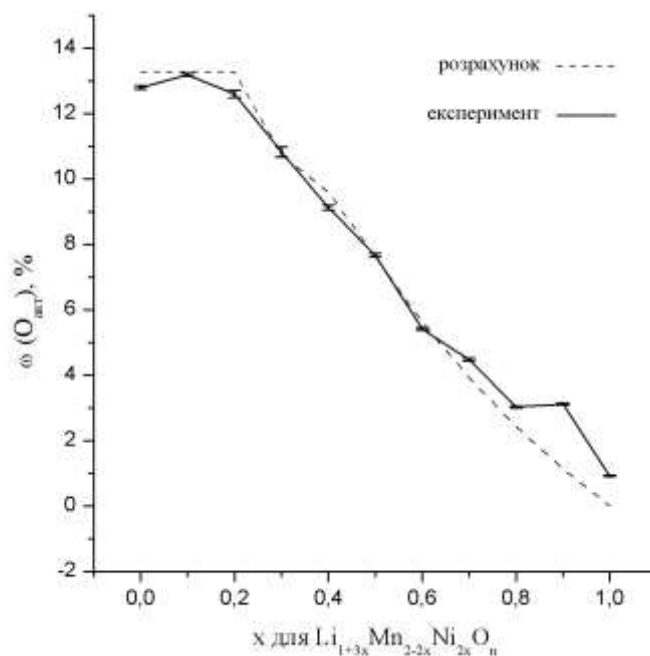


Рис. 5.16 Масова частка “активного” оксигену у $\text{Li}_{1+3x}\text{Mn}_{2-2x}\text{Ni}_{2x}\text{O}_n$.

5.5. Висновки до п'ятого розділу

Результати експериментальних досліджень, описані в даному розділі, опубліковані у науковій праці [198].

Під час сумісного розкладу форміатів літію та нікелю ($\text{Li} : \text{Ni} = 1 : 1$) на повітрі утворюються тверді розчини заміщення $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ зі структурою NaCl ; їх можна отримати за температур, вищих ніж $425\text{ }^\circ\text{C}$, інакше можливе утворення металічного нікелю. За температур, вищих за $550\text{ }^\circ\text{C}$, на структуру $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ починає впливати вміст літію за рахунок часткового окислення Ni^{2+} до Ni^{3+} , і за температури $800\text{ }^\circ\text{C}$ структура оксиду стає шаруватою гексагональною, тому спроби отримати електрохімічно активні фази на основі LiNiO_2 необхідно проводити за цієї температури.

В разі заміщення мангану на нікель у LiMn_2O_4 утворюються тверді розчини заміщення на основі $\text{LiMn}_2\text{O}_4 - \text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ із збереженням структури шпінелі. Під час збільшення вмісту нікелю ($0,55 \leq x < 2,0$) в системі співіснують фази шпінелі, $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ (зі структурою NaCl) та карбонату літію.

В разі заміщення мангану на нікель у $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0,5$ у формулі

$\text{LiMn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_n$) утворюються тверді розчини з шаруватою гексагональною структурою на основі $\text{LiMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2 - \text{LiNiO}_2 - \text{NiO}$. З фазою оксидного твердого розчину співіснує карбонат літію, кількість якого в суміші зростає в разі збільшення вмісту нікелю.

Якщо поступово змінювати склад оксиду від LiMn_2O_4 до можливого Li_2NiO_n , то можна послідовно перейти через ділянки існування таких фаз: Li_2MnO_3 та шпінелі LiM_2O_4 при $x = 0,1$ та $0,2$ у формулі $\text{Li}_{1+3x}\text{Mn}_{2-2x}\text{Ni}_{2x}\text{O}_n$; LiM_2O_4 , гексагонального $(\text{Li}, \text{M})_2\text{O}_2$ та кубічного $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ при $x = 0,3$ та $0,4$; моноклінного Li_2CO_3 та гексагонального $(\text{Li}, \text{M})_2\text{O}_2$ при $0,5 \leq x \leq 1$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Ni}$). У разі зростання вмісту літію та нікелю спостерігається перехід структури $(\text{Li}, \text{M})_2\text{O}_2$ від шаруватої гексагональної до кубічної з одночасним зростанням ступеня катіонного розупорядкування.

Результати дослідження фазоутворення в оксидній системі $\text{Li-Mn-Ni-(O}_2)$ можна подати наступною діаграмою:

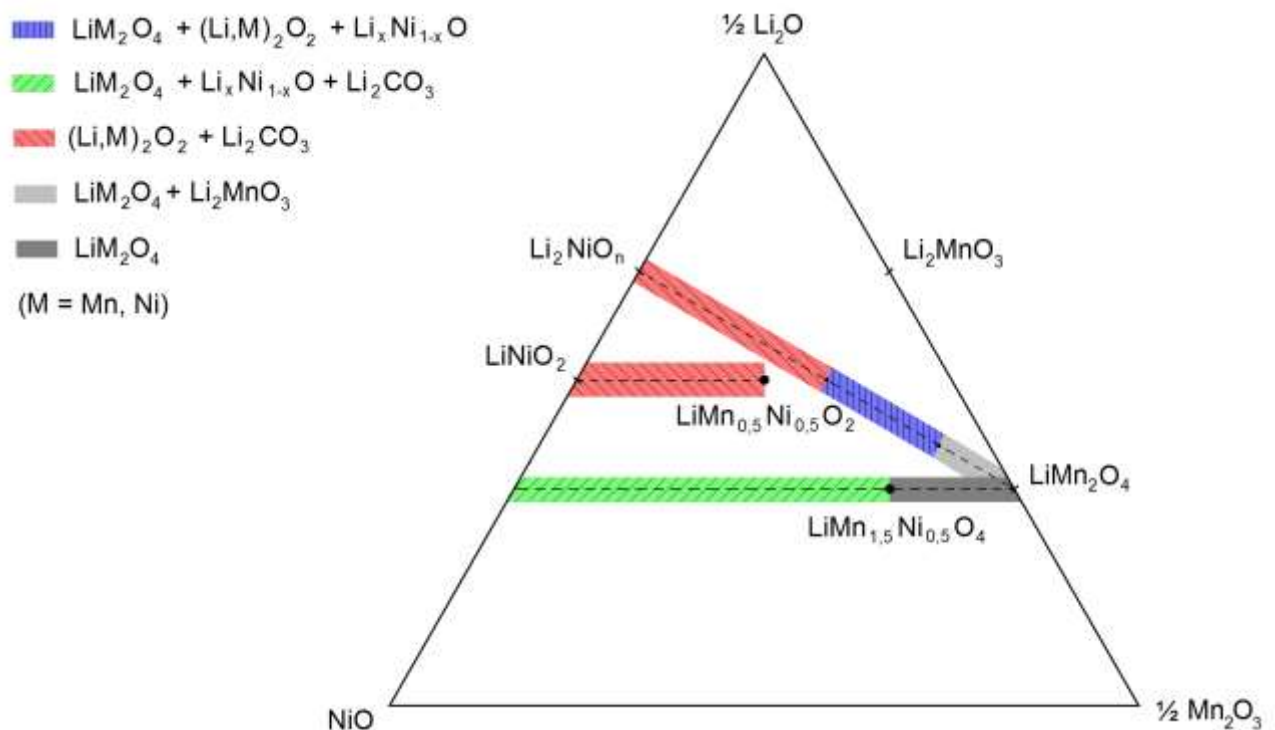


Рис. 5.17 Фазова діаграма псевдопотрійної оксидної системи $\text{Li-Mn-Ni-(O}_2)$

ВИСНОВКИ

На підставі дослідження хімічного та фазового складу, основних структурних та електрохімічних характеристик змішаних оксидів Li-Mn-Co та Li-Mn-Ni розв'язано наукову задачу — встановлення характеру стабільних фаз, визначення меж їх існування на концентраційних площинах псевдопотрійних систем Li-Mn-Co-O₂ та Li-Mn-Ni-O₂.

1. Встановлено, що при 800°C у псевдобінарній системі Li-Mn-(O₂) в повітряній атмосфері завершується формування структури термодинамічно стабільних фаз літій-манганової шпінелі LiMn₂O₄ та манганату (IV) літію Li₂MnO₃. Вперше показано, що продуктами термічного розкладу LiMnO₄ при 300-650°C у системі Li-Mn-(O₂) є "надстехіометричні" шпінельні фази, що здатні до оборотного відщеплення кисню без утворення додаткових фаз системи Li-Mn-(O₂), що пояснюється переходом катіонів літію з октаедричних в тетраедричні позиції шпінельної структури. Визначено тепловий ефект реакції розкладу таких шпінелей, який становить 3,9 кДж/моль. Встановлено, що оборотна деінтеркаляція літію відбувається за рахунок "надстехіометричного" літію в тетраедричних позиціях.

2. Розроблено новий метод синтезу змішаних оксидів літію-мангану-кобальту та літію-мангану-нікелю з використанням формиатів як прекурсорів. До переваг цього методу слід віднести легкість гомогенізації завдяки присутності легкоплавкого формиату літію, відсутність токсичних викидів у атмосферу, високий вихід продукту відносно початкової маси прекурсорів та зручність у практичному використанні. Цей метод дозволяє точно контролювати катіонний склад продуктів, що показано за допомогою хімічного, атомно-абсорбційного та енергодисперсійного аналізу.

3. Встановлені області гомогенності та фазовий склад продуктів "кобальтатного" LiMn_xCo_{1-x}O_n та "шпінельного" LiMn_xCo_{2-x}O_n перерізів псевдопотрійної системи Li-Mn-Co-(O₂). Показано, що, крім манганату літію, утворюватимуться фази твердих розчинів заміщення LiMn_{2-x}Co_xO_{4-δ} ($x \leq 0,95$; δ

< 0,25) зі структурою шпінелі завдяки гомовалентному заміщенню атомів мангану на кобальт та $\text{LiMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_{2+\delta}$ ($x \leq 0,15$; $\delta < 0,1$) з шаруватою структурою. Показано, що питома ємність гомогенних зразків у "шпінельному" перерізі проходить через максимум, а в "кобальтатному" через мінімум завдяки утворенню шпінельних та шаруватих фаз з високоокисленими іонами кобальту та мангану, а також неактивного манганату літію.

4. Вперше показано, що суміші індивідуальних фаз LiCoO_2 з LiMn_2O_4 , а також LiCoO_2 з $\text{LiMn}_{1,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_4$ є термодинамічно нестабільними за 800°C , завдяки обмеженості ступеня заміщуваності Mn на Co у структурі шпінелі та Co на Mn у структурі кобальтату літію. Встановлено ділянки співіснування "кобальтатних" $\text{LiMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ та шпінельних фаз в даній області складів. Показано, що в перерізі $\text{LiCoO}_2 - \text{LiMn}_{1,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_4$ утворюються монофазні шпінелі, де спостерігається часткове заміщення атомів Co та Mn на атоми Li. Цей процес призводить до підвищення середнього ступеня окиснення Mn, а, отже, до зменшення значень питомих ємностей оксидів у цій області.

5. Визначено нижню межу температури синтезу нікельвмісних оксидів з форміатних прекурсорів на повітрі. Показано, що зміна кількісного співвідношення форміатів не впливає на фазовий склад продуктів: утворюються кубічний $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ та моноклінний Li_2CO_3 . Встановлено, що із збільшенням температури синтезу вміст літію у $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ зростає.

6. Досліджено фазовий та хімічний склад і визначено характер зміни основних структурних параметрів оксидів, що утворюються при заміщенні атомів мангану на нікель в структурі $\text{LiMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$. Встановлено, що вони належать до твердих розчинів всередині трикутника $\text{NiO} - \text{LiNiO}_2 - \text{LiMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$ завдяки важкості окиснення Ni^{2+} за умов синтезу, структура яких змінюється від шаруватої гексагональної до кубічної в разі зростання вмісту нікелю. Встановлено фазовий склад та зміну структурних параметрів оксидів у перерізі $\text{LiMn}_2\text{O}_4 - \text{Li}_2\text{NiO}_n$. Показано, що у псевдопотрійній системі Li-Mn-Ni (O_2) можливо отримати оксиди зі шпінельною $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$, кубічною $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ або шаруватою $(\text{Li},\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_2$ структурою.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] Bragg W. H. The structure of spinel group of crystals / W.H. Bragg // *Philosophical Magazine Series 6*. — 1915. — V. 30, № 176. — P. 305—315.
- [2] Nishikawa S. The structure of some crystals of the spinel group / S. Nishikawa // *Proceedings of the Mathematical and Physical Society of Tokyo*. — 1915. — V. 8. — P. 199—209.
- [3] Sickafus K. E. Structure of Spinel / K. E. Sickafus, J. M. Willis, N. W. Grimes // *Journal of the American Ceramic Society*. — 1999. — V. 82, № 12. — P. 3279—3292.
- [4] Endres P. Influence of processing on the Li:Mn ratio in spinel phase of the system $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4-\delta}$ / P. Endres, B. Fuchs, S. Kemmler-Sack, K. Brandt, G. Faust-Becker, H.-W. Praas // *Solid State Ionics*. — 1996. — V. 89, № 3—4. — P. 221—231.
- [5] Qi Feng Manganese oxide porous crystals / Qi Feng, Hirofumi Kanoh, Kenta Ooi // *Journal of Materials Chemistry*. — 1999. — V. 9, № 2. — P. 319—333.
- [6] Luo C. Investigation on the phase stability and defect structure of Li-Mn-O and Li-Me-Mn-O spinel (Me = Mg, Ni, Co) : [Electronic resource]. — Aachen, 2005. — 2,53 MB. — 117 p. — [Cited 12.09.2015]. — URL : http://darwin.bth.rwth-aachen.de/opus/volltexte/2005/1244/pdf/Luo_Chunhui.pdf
- [7] Gummow R. J. Improved capacity retention in rechargeable 4 V lithium/lithium-manganese oxide (spinel) cells / R.J. Gummow, A. de Kock, M.M. Thackeray // *Solid State Ionics*. — 1994. — V. 69, № 1. — P. 59—67.
- [8] Kosova N. Highly disperse cathode materials for lithium ion batteries prepared by mechanical activation / N. Kosova, E. Devyatkina // *Chemistry for Sustainable Development*. — 2004. — V. 12, № 3. — P. 347—352.
- [9] Thackeray M. M. Synthesis and structural characterization of defect spinels in the lithium-manganese-oxide system / M. M. Thackeray, A. de Kock, W. I. F. David // *Materials Research Bulletin*. — 1993. — V. 28, № 10. — P. 1041—1049.
- [10] Luo C. H. Investigation of the phase diagram and the defect structure of

nonstoichiometric $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4-\delta}$ ($0 < x \leq 0.33$) spinel / C. H. Luo, M. Martin // International symposium on new trends in intercalation compounds for energy storage and conversion, Paris, France (30.04.2003). — Pennington: Electrochemical Society. — ISBN 1-56677-403-9. — 2003. — V. 20. — P. 281-288.

[11] Xia Y. Optimization of spinel $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ as a 4 V Li-cell cathode in terms of a Li-Mn-O phase diagram / Y. Xia, M. Yoshio // Journal of Electrochemical Society. — 1997. — V. 144, № 12. — P. 4186—4194.

[12] Xia Y. Defect spinel $\text{Li}_{8n/n+4}\text{Mn}_{8/n+4}\text{O}_4$ cathode materials for solid-state lithium-polymer batteries / Y. Xia, T. Sakai, C. Wang, T. Fujieda, K. Tatsumi, K. Takahashi, A. Mori, M. Yoshio // Journal of Electrochemical Society. — 2001. — V. 148, № 1. — P. A112—A119.

[13] Choi S. Synthesis and electrode properties of metastable $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_{9-\delta}$ spinel oxides / S. Choi, A. Manthiram // Journal of Electrochemical Society. — 2000. — V. 147, № 5. — P. 1623—1629.

[14] Huang K. Preparation, structure and electrochemical properties of spinel $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ cathode material for lithium ion batteries / K. Huang, B. Peng, Z. Chen, P. Huang // Solar Energy Materials & Solar Cells. — 2000. — V. 62, № 1. — P. 177—185.

[15] Paulsen J. M. Phase diagram of Li-Mn-O spinel in air / J. M. Paulsen, J. R. Dahn // Chemistry of Materials. — 1999. — V. 11, № 11. — P. 3065—3079.

[16] Yonemura M. Synthesis, structure, and phase relationship in lithium manganese oxide spinel / M. Yonemura, A. Yamada, H. Kobayashi, M. Tabuchi, T. Kamiyama, Y. Kawamoto, R. Kanno // Journal of Materials Chemistry. — 2004. — V. 14, № 13. — P. 1948—1958.

[17] Wang L. A first-principles approach to studying the thermal stability of oxide cathode materials / L. Wang, T. Maxisch, G. Ceder // Chemistry of Materials. — 2007. — V. 19, № 3. — P. 543—552.

[18] Orlov A. Li-containing oxide nanopowders prepared by the plasma chemical synthesis / A. Orlov, J. Grabis, A. Krūmiņa, D. Rašmane, D. Jankoviča, G. Heidemane // Materials Science. — 2005. — V. 11, № 4. — P. 381—384.

- [19] Du Pasquier A. Mechanism for limited 55 °C storage performance of $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ electrodes / A. Du Pasquier, A. Blyr, P. Courjal, D. Larcher, G. Amatucci, B. Gérard, J-M. Tarascon // *Journal of the Electrochemical Society*. — 1999. — V. 146, № 2. — P. 428—436.
- [20] Treuil N. Optimization of the synthesis procedure of LiMn_2O_4 electrodes for efficient rechargeable lithium cells: influence of the crystallite size and surface defects on the electrochemical performances of 3 V $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ and 4V $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ electrodes / N. Treuil, A. Deshayes, J. C. Frison, et al. // *Active and Passive Electronic Components*. — 1998. — V. 21, № 3. — P. 167—181.
- [21] Cui T. Preparation and electrochemical properties of LiMn_2O_4 by a rheological-phase-assisted microwave synthesis method / T. Cui, N. Hua, Y. Han, X. Kang // *Inorganic Materials*. — 2008. — V. 44, № 5. — P. 542—548.
- [22] Tarascon J. M. Synthesis conditions and oxygen stoichiometric effects on Li insertion into the spinel LiMn_2O_4 / J. M. Tarascon, W. R. McKinnon, F. Coowar, T. N. Bowmer, G. Amatucci, D. Guyomard // *Journal of Electrochemical Society*. — 1994. — V. 141, № 6. — P. 1421—1431.
- [23] Lee Y. S. The effects of lithium and oxygen contents inducing capacity loss of the LiMn_2O_4 obtained at high synthetic temperature / Y. S. Lee, Y. Hideshima, Y. K. Sun, M. Yoshio // *Journal of Electroceramics*. — 2002. — V. 9, № 3. — P. 209—214.
- [24] Wang G. G. Physical properties and electrochemical performance of LiMn_2O_4 cathode materials prepared by a precipitation method / G. G. Wang, J. M. Wang, W. Q. Mao, H. B. Shao, J. Q. Zhang, C. N. Cao // *Journal of Solid State Electrochemistry*. — 2005. — V. 9, № 7. — P. 524—530.
- [25] Shen C.-H. Absence of phase transformation at low temperature in Co-doped LiMn_2O_4 samples / C.-H. Shen, R. Gundakaram, R.-S. Liu, H.-S. Sheu // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. — ISSN: 14727773. — 2001. — № 1. — P. 37—40.
- [26] Fu Y.-P. Comparison of microwave-induced combustion and solid-state reaction method for synthesis of $\text{LiMn}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ powders and their electrochemical properties /

Y.-P. Fu, Y.-H. Su, C.-H. Lin, S.-H. Wu // *Journal of Materials Science*. — 2006. — V. 41, № 4. — P. 1157—1164.

[27] Amarilla J. M. Optimización de espinelas $\text{LiCo}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ para electrodos positivos de baterías recargables de ion-litio mediante ajuste del dopado y de la temperatura de síntesis / J. M. Amarilla, R. M. Rojas, M. L. Pérez-Revenga, M. G. Lazarraga, S. Mandal, J. M. Rojo // *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. — 2004. — V. 43, № 2. — P. 127—131.

[28] Shigemura H. Structural and electrochemical properties of $\text{Li}(\text{Fe},\text{Co})_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ solid solution as 5 V positive electrode materials for Li secondary batteries / H. Shigemura, M. Tabuchi, H. Kobayashi, H. Sakaebe, A. Hirano, H. Kageyama // *Journal of Materials Chemistry*. — 2002. — V. 12, № 6. — P. 1882—1891.

[29] Makhonina E. V. Synthesis and properties of lithium manganese spinels / E. V. Makhonina, V. S. Dubasova, V. S. Pervov, A. F. Nikolenko, A. S. Fialkov // *Inorganic Materials*. — 2001. — V. 37, № 10. — P. 1073—1079.

[30] Yaochun Y. Synthesis and characterization of $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ cathode materials / Y. Yaochun, D. Yongnian, Y. Bin, M. Wenhui, T. Watanabe // *Journal of Wuhan University of Technology (Materials Science)*. — 2007. — V. 22, № 2. — P. 307—310.

[31] Zhang B. Effect of annealing treatment on electrochemical property of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinel / B. Zhang, Z.-X. Wang, H.-J. Guo // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. — 2007. — V. 17, № 2. — P. 287—290.

[32] Park D. H. Influence of nickel content on the chemical bonding character of $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ spinel oxides / D. H. Park, S. T. Lim, S.-J. Hwang, J.-H. Choy, J. H. Choi, J. Choo // *Journal of Power Sources*. — 2006. — V. 159, № 2. — P. 1346—1352.

[33] Sun Q. Synthesis and electrochemical performance of 5V spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ prepared by solid-state reaction / Q. Sun, X.-H. Li, Z.-X. Wang, Y. Ji // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. — 2009. — V. 19, № 1. — P. 176—181.

[34] Perentzis G. Synthesis and electrochemical study of Li-Mn-Ni-O cathodes for lithium battery applications / G. Perentzis, E. Horopanitis, I. Samaras, S. Kokkou, L.

Papadimitriou // *Journal of Solid State Electrochemistry*. — 2003. — V. 8, № 1. — P. 51—54.

[35] Zhong Q. Synthesis and electrochemistry of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ / Q. Zhong, A. Bonakdarpour, M. Zhang, Y. Gao, J. R. Dahn // *Journal of the Electrochemical Society*. — 1997. — V. 144, № 1. — P. 205—213.

[36] Fu Y.-P. $\text{LiMn}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ powders synthesized by the microwave-induced combustion method and its electrochemical properties / Y.-P. Fu, Y.-H. Su, C.-H. Lin // *Review on Advanced Materials Science*. — 2003. — V. 5, № 5. — P. 455—458.

[37] Franger S. Influence of cobalt ions on the electrochemical properties of lamellar manganese oxides / S. Franger, S. Bach, J. P. Pereira-Ramos, N. Baffier // *Ionics*. — 2000. — V. 6, № 5—6. — P. 470—476.

[38] Franger S. Partially substituted lithium manganese oxides as 3 V cathode materials for secondary lithium batteries / S. Franger, S. Bach, J. P. Pereira-Ramos, N. Baffier // *Journal of Solid State Electrochemistry*. — 2006. — V. 10, № 6. — P. 389—396.

[39] Göktepe H. Enhanced cyclability of triple-metal-doped LiMn_2O_4 spinel as the cathode material for rechargeable lithium batteries / H. Göktepe, H. Şahan, Ş. Patat, A. Ülgen // *Ionics*. — 2009. — V. 15, № 2. — P. 233—239.

[40] Subramania A. Polyaspartic-acid-pyrolysis route for the synthesis of nanocrystalline $\text{LiCo}_{0.15}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$ powder for Li-ion batteries / A. Subramania, N. Angayarkanni, T. Vasudevan // *Ionics*. — 2007. — V. 13, № 2. — P. 61—65.

[41] Suryakala K. Synthesis and characterization of $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ powder by a novel CAM microwave-assisted sol-gel method for Li ion battery / K. Suryakala, K. R. Marikkannu, G. Paruthimal Kalaigan, T. Vasudevan // *Journal of Solid State Electrochemistry*. — 2007. — V. 11, № 12. — P. 1671—1677.

[42] Şahan H. Synthesis and cycling performance of double metal doped LiMn_2O_4 cathode materials for rechargeable lithium ion batteries / H. Şahan, H. Göktepe, Ş. Patat // *Inorganic Materials*. — 2008. — V. 44, № 4. — P. 420—425.

[43] Li H. A hybrid electrochemical supercapacitor based on a 5 V Li-ion battery cathode and active carbon / H. Li, L. Cheng, Y. Xia // *Electrochemical and Solid-*

State Letters. — 2005. — V. 8, № 9. — P. A433—A436.

[44] Yi T.-F. Comparison of structure and electrochemical properties for 5 V $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ and $\text{LiNi}_{0.4}\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{1.4}\text{O}_4$ cathode materials / Ting-Feng Yi, Chun-Yan Li, Yan-Rong Zhu, Jie Shu, Rong-Sun Zhu // Journal of Solid State Electrochemistry. — 2009. — V. 13, № 6. — P. 913—919.

[45] Yang M.-C. Electronic, structural, and electrochemical properties of $\text{LiNi}_x\text{Cu}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$ ($0 < x < 0.5$, $0 < y < 0.5$) high-voltage spinel materials / M.-C. Yang, B. Xu, J.-H. Cheng, C.-J. Pan, B.-J. Hwang, Y. S. Meng // Chemistry of Materials. — 2011. — V. 23, № 11. — P. 2832—2841.

[46] Yang T. The influence of Li sources on physical and electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode materials for lithium-ion batteries / T. Yang, K. Sun, Z. Lei, N. Zhang, Y. Lang // Journal of Solid State Electrochemistry. — 2011. — V. 15, № 2. — P. 391—397.

[47] Amdouni N. Structure and insertion properties of disordered and ordered $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinels prepared by wet chemistry / N. Amdouni, K. Zaghbi, F. Gendron, A. Mauger, C.M. Julien // Ionics. — 2006. — V. 12, № 2. — P. 117—126.

[48] Singhal R. Spinel $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ cathode materials for high energy density lithium ion rechargeable batteries / R. Singhal, J. J. Saavedra-Aries, R. Katiyar, et al. // Journal of Renewable and Sustainable Energy. — 2009. — V. 1, № 2. — P. 023102-1—023102-11.

[49] Ein-Eli Y. $\text{LiNi}_x\text{Cu}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinel electrodes, superior high-potential cathode materials for Li batteries. I. Electrochemical and structural studies / Y. Ein-Eli, J. T. Vaughey, M. M. Thackeray, S. Mukerjee, X. Q. Yang, J. McBreen // Journal of The Electrochemical Society. — 1999. — V. 146, № 3. — P. 908—913.

[50] Yu L. Synthesis and electrochemical properties of high-voltage $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ electrode material for Li-ion batteries by the polymer-pyrolysis method / L. Yu, Y. Cao, H. Yang, X. Ai // Journal of Solid State Electrochemistry. — 2006. — V. 10, № 5. — P. 283—287.

[51] Xiao L. Electrochemical properties of nano-crystalline $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ synthesized by polymer-pyrolysis method / L. Xiao, Y. Zhao, Y. Yang, X. Ai, H.

Yang, Y. Cao // *Journal of Solid State Electrochemistry*. — 2008. — V. 12, № 6. — P. 687—691.

[52] Chung K. Y. Onset mechanism of Jahn-Teller distortion in 4 V LiMn_2O_4 and its suppression by $\text{LiM}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}$) coating / K. Y. Chung, C.-W. Ryu, K.-B. Kim // *Journal of the Electrochemical Society*. — 2005. — V. 152, № 4. — P. A791—A795.

[53] Arrebola J. C. Improving the performance of lithium-ion batteries by using spinel nanoparticles : [Electronic resource] / J. C. Arrebola, A. Caballero, L. Hernan, J. Morales // *Journal of Nanomaterials*. — 2008. — V. 2008, № 2008. — P. 1—10. — Article ID 659397. — doi:10.1155/2008/659397. — 2,9 MB — URL: <http://downloads.hindawi.com/journals/jnm/2008/659397.pdf> — [Cited 12.09.2015].

[54] Morales J. New doped Li-M-Mn-O ($M = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Ni}$) spinels as cathodes for rechargeable 3 V lithium batteries / J. Morales, L. Sanchez, J. L. Tirado // *Journal of Solid State Electrochemistry*. — 1998. — V. 2, № 6. — P. 420—426.

[55] Liu G. Q. Synthesis and electrochemical performance of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinel compound / G. Q. Liu, Y. J. Wang, Q. Lu, W. Li, C. Hui // *Electrochimica Acta*. — 2005. — V. 50, № 9. — P. 1965—1968.

[56] Wang G. Physical properties and electrochemical performance of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ cathode materials prepared using a precipitation method / G. Wang, J. Wang, W. Mao, J. Zhang, C. Cao // *Journal of Materials Science & Technology*. — 2006. — V. 22, № 1. — P. 19—24.

[57] Wu H. M. Electrochemical and ex situ XRD studies of a $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ high-voltage cathode material / H. M. Wu, J. P. Tu, Y. F. Yuan, Y. Li, X. B. Zhao, G. S. Cao // *Electrochimica Acta*. — 2005. — V. 50, № 20. — P. 4104—4108.

[58] Wu H. M. Effects of Ni-ion doping on electrochemical characteristics of spinel LiMn_2O_4 powders prepared by a spray-drying method / H. M. Wu, J. P. Tu, X. T. Chen, Y. Li, X. B. Zhao, G. S. Cao // *Journal of Solid State Electrochemistry*. — 2007. — V. 11, № 2. — P. 173—176.

[59] Kim J.-H. Molten salt synthesis of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinel for 5 V class cathode material of Li-ion secondary battery / J.-H. Kim, S.-T. Myung, Y.-K. Sun //

Electrochimica Acta. — 2004. — V. 49, № 2. — P. 219—227.

[60] Zhecheva E. Cation order/disorder in lithium transition-metal oxides as insertion electrodes for lithium-ion batteries / E. Zhecheva, R. Stoyanova, R. Alcántara, P. Lavela, J.-L. Tirado // Pure and Applied Chemistry. — 2002. — V. 74, № 10. — P. 1885—1894.

[61] Butz A. Structural and electrochemical effects of cobalt doping on lithium manganese oxide spinel / A. Butz, M. Wohlfahrt-Mehrens, R. Oesten, R. A. Huggins // Ionics. — 1996. — V. 2, № 5—6. — P. 405—411.

[62] Wakihara M. Structural stability in partially substituted lithium manganese spinel oxide cathode / M. Wakihara, H. Ikuta, Y. Uchimoto // Ionics. — 2002. — V. 8, № 5—6. — P. 329—338.

[63] Zhecheva E. Co/Mn distribution and electrochemical intercalation of Li into $\text{Li}[\text{Mn}_{2-y}\text{Co}_y]\text{O}_4$ spinels, $0 < y \leq 1$ / E. Zhecheva, R. Stoyanova, M. Gorova, P. Lavela, J. L. Tirado // Solid State Ionics. — 2001. — V. 140, № 1—2. — P. 19—33.

[64] Lee Y. J. ^6Li magic angle spinning NMR study of the cathode material $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$: the effect of Ni doping on the local structure during charging / Y. J. Lee, C. Eng, C. P. Grey // Journal of the Electrochemical Society. — 2001. — V. 148, № 3. — P. A249—A257.

[65] Berg H. A neutron diffraction study of Ni substituted LiMn_2O_4 / H. Berg, J. O. Thomas, W. Liu, G. C. Farrington // Solid State Ionics. — 1998. — V. 112, № 1—2. — P. 165—168.

[66] Grey C. P. NMR studies of cathode materials for lithium-ion rechargeable batteries / C. P. Grey, N. Dupre // Chemical Reviews. — 2004. — V. 104, № 10. — P. 4493—4512.

[67] Benedek R. First-principles calculations for Co-doped $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ and LiMn_2O_4 battery electrodes / R. Benedek, C. S. Johnson, M. M. Thackeray // Electrochemical and Solid-State Letters. — 2006. — V. 9, № 6. — P. A289—A291.

[68] Liu G. Q. Spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ and its derivatives as cathodes for high-voltage Li-ion batteries / G. Q. Liu, L. Wen, Y. M. Liu // Journal of Solid State Electrochemistry. — 2010. — V. 14, № 12. — P. 2191—2202.

- [69] Strobel P. Crystallographic and Magnetic Structure of Li_2MnO_3 / P. Strobel, B. Lambert-Andron // *Journal of Solid State Chemistry*. — 1988. — V. 75, № 1. — P. 90—98.
- [70] Lei C. H. Structural study of Li_2MnO_3 by electron microscopy / C. H. Lei, J. G. Wen, M. Sardela, et al. // *Journal of Materials Science*. — 2009. — V. 44, № 20. — P. 5579—5587.
- [71] Massarotti V. Ab initio structure determination of Li_2MnO_3 from X-ray powder diffraction data / V. Massarotti, M. Bini, D. Capsoni, A. Altomare, A. G. G. Moliterni // *Journal of Applied Crystallography*. — 1997. — V. 30, № 2. — P. 123—127.
- [72] Boulineau A. Structure of Li_2MnO_3 with different degrees of defects / A. Boulineau, L. Croguennec, C. Delmas, F. Weill // *Solid State Ionics*. — 2010. — V. 180, № 40. — P. 1652—1659.
- [73] Zhang W. Synthesis and characterization of nanostructured Li_2MnO_3 from nanostructured MnOOH precursors / W. Zhang, Y. Liu, Z. Yang, S. Tang, M. Chen // *Solid State Communications*. — 2004. — V. 131, № 7. — P. 441—445.
- [74] Thackeray M. M. Li_2MnO_3 -stabilized LiMO_2 (M = Mn, Ni, Co) electrodes for lithium-ion batteries / M. M. Thackeray, S.-H. Kang, C. S. Johnson, J. T. Vaughey, R. Benedek, S. A. Hackney // *Journal of Materials Chemistry*. — 2007. — V. 17, № 30. — P. 3112—3125.
- [75] Whitfield P. S. Effects of synthesis on electrochemical, structural and physical properties of solution phases of $\text{Li}_2\text{MnO}_3 - \text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ / P. S. Whitfield, S. Niketic, I. J. Davidson // *Journal of Power Sources*. — 2005. — V. 146, № 1—2. — P. 617—621.
- [76] Numata K. Synthesis and characterization of layer structured solid solutions in the system of $\text{LiCoO}_2 - \text{Li}_2\text{MnO}_3$ / K. Numata, C. Sakaki, S. Yamanaka // *Solid State Ionics*. — 1999. — V. 117, № 3—4. — P. 257—263.
- [77] Nazri G.-A. *Lithium Batteries: Science and Technology* / G.-A. Nazri, G. Pistoia. — New York : Springer, 2009. — p. 728
- [78] Gummow R. J. Spinel versus layered structures for lithium cobalt oxide synthesised at 400 °C / R. J. Gummow, D. C. Liles, M. M. Thackeray // *Materials*

Research Bulletin. — 1993. — V. 28, № 3. — P. 235—246.

[79] Pereira-Ramos J. P. Chemistry, structure and electrochemistry of new lithium intercalation compounds synthesized via low temperature techniques / J. P. Pereira-Ramos, S. Bach, J. Farcy, N. Baffier // *Ionics*. — 1997. — V. 3, № 3—4. — P. 223—228.

[80] Rossen E. Synthesis and electrochemistry of spinel LT-LiCoO₂ / E. Rossen, J. N. Reimers, J. R. Dahn // *Solid State Ionics*. — 1993. — V. 62, № 1—2. — P. 53—60.

[81] Gummow R. J. Structure and electrochemistry of lithium cobalt oxide synthesised at 400°C / R. J. Gummow, M. M. Thackeray, W. I. F. David, S. Hull // *Materials Research Bulletin*. — 1992. — V. 27, № 3. — P. 327—337.

[82] Garcia B. The structure of low temperature crystallized LiCoO₂ / B. Garcia, P. Barboux, F. Ribot, A. Kahn-Harari, L. Mazerollesa, N. Baffier // *Solid State Ionics*. — 1995. — V. 80, № 1—2. — P. 111—118.

[83] Shao-Horn Y. Structural stability of LiCoO₂ at 400 °C / Y. Shao-Horn, S. A. Hackney, A. J. Kahaian, M. M. Thackeray // *Journal of Solid State Chemistry*. — 2002. — V. 168, № 1. — P. 60—68.

[84] Amatucci G. G. CoO₂, the end member of the Li_xCoO₂ solid solution / G. G. Amatucci, J-M. Tarascon, L. C. Klein // *Journal of the Electrochemical Society*. — 1996. — V. 143, № 3. — P. 1114—1123.

[85] Moore R. J. Equilibrium relationships in the systems Li-Co-O and Li-Ni-O / R. J. Moore, J. White // *Journal of Materials Science*. — 1974. — V. 9, № 9. — P. 1401—1408.

[86] Ceder G. Phase diagrams of lithium transition metal oxides: investigations from first principles / G. Ceder, A. Van der Ven // *Electrochimica Acta*. — 1999. — V. 45, № 1—2. — P. 131—150.

[87] Waki S. High-Speed voltammetry of Mn-doped LiCoO₂ using a microelectrode technique / S. Waki, K. Dokko, T. Itoh, M. Nishizawa, T. Abe, I. Uchida // *Journal of Solid State Electrochemistry*. — 2000. — V. 4, № 4. — P. 205—209.

[88] Василчина Х. В. Получаване на катодни материали на базата на литиев кобалтат с подобрени електрохимични характеристики : автореферат на

дисертация за присъждане на образователната и научна степен “доктор” : спец. 01.05.14 „Електрохимия” / Х. В. Василчина. — София, 2011. — 34 с.

[89] Yanase I. Application of combinatorial process to $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.2$) powder synthesis / I. Yanase, T. Ohtaki, M. Watanabe // *Solid State Ionics*. — 2002. — V. 151, № 1—4. — P. 189—196.

[90] Stoyanova R. Effect of Mn-substitution for Co on the crystal structure and acid delithiation of $\text{LiMn}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ solid solutions / R. Stoyanova, E. Zhecheva, L. Zarkova // *Solid State Ionics*. — 1994. — V. 73, № 3—4. — P. 233—240.

[91] Carazeanu I. Synthesis of $\text{LiMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ by different low – temperature techniques / I. Carazeanu, E. Chirilă, A. Bădănoiu G. Voicu, C. Guguță // *Ovidius University Annals of Chemistry*. — 2003. — V. 14, № 1. — P. 5—8.

[92] Caballero A. Enhancing the electrochemical properties of LT- LiCoO_2 in lithium cells by doping with Mn / A. Caballero, L. Hernán, J. Morales, E. Rodriguez Castellón, J. Santos // *Journal of Power Sources*. — 2004. — V. 128, № 2. — P. 286—291.

[93] Shatilo Y. V. LiCoO_2 - and LiMn_2O_4 -based composite cathode materials / Y. V. Shatilo, E. V. Makhonina, V. S. Pervov, et al. // *Inorganic Materials*. — 2006. — V. 42, № 7. — P. 782—787.

[94] Kosova N. V. LiMn_2O_4 and LiCoO_2 composite cathode materials obtained by mechanical activation / N. V. Kosova, E. T. Devyatkina, V. V. Kaichev // *Russian Journal of Electrochemistry*. — 2009. — V. 45, № 3. — P. 277—285.

[95] Numata K. Preparation and electrochemical properties of layered lithium–cobalt–manganese oxides / K. Numata, S. Yamanaka // *Solid State Ionics*. — 1999. — V. 118, № 1—2. — P. 117—120.

[96] Goodenough J. B. Some magnetic and crystallographic properties of the system $\text{Li}_x\text{Ni}^{++}_{1-2x}\text{Ni}^{+++}_x\text{O}$ / J. B. Goodenough, D. G. Wickham, W. J. Croft // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. — 1958. — V. 5, № 1—2. — P. 107—116.

[97] Li W. Crystal structure of $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$ and lattice-gas model for the order-disorder transition / W. Li, J. N. Reimers, J. R. Dahn // *Physical Review B*. — 1992. — V. 46, № 6. — P. 3236—3246.

- [98] Pickering I. J. A neutron powder diffraction study of the ordering in $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ / I. J. Pickering, J. T. Lewandowski, A. J. Jacobson, J. A. Goldstone // *Solid State Ionics*. — 1992. — V. 53—56, № 1. — P. 405—412.
- [99] Kalyani P. Various aspects of LiNiO_2 chemistry: a review / P. Kalyani, N. Kalaiselvi // *Science and Technology of Advanced Materials*. — 2005. — V. 6, № 6. — P. 689—703.
- [100] Ksenofontov V. Stoichiometry of LiNiO_2 studied by Mössbauer spectroscopy / V. Ksenofontov, S. Reiman, D. Walcher, Y. Garcia, N. Doroshenko, P. Gütlich // *Hyperfine Interactions*. — 2002. — V. 139—140, № 1—4. — P. 107—112.
- [101] Pouillierie C. Structural characterization of $\text{Li}_{1-z-x}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ by neutron diffraction / C. Pouillierie, E. Suard, C. Delmas // *Journal of Solid State Chemistry*. — 2001. — V. 158, № 2. — P. 187—197.
- [102] Rougier A. Optimization of the composition of the $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ electrode materials: structural, magnetic and electrochemical studies / A. Rougier, P. Gravereau, C. Delmas // *Journal of the Electrochemical Society*. — 1996. — V. 143, № 4. — P. 1168—1175.
- [103] Arai H. Characterization and cathode performance of $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ prepared with the excess lithium method / H. Arai, S. Okada, H. Ohtsuka, M. Ichimura, J. Yamaki // *Solid State Ionics*. — 1995. — V. 80, № 3—4. — P. 261—269.
- [104] Bianchi V. Synthesis, structural characterization and magnetic properties of quasistoichiometric LiNiO_2 / V. Bianchi, D. Caurant, N. Baffier, et al. // *Solid State Ionics*. — 2001. — V. 140, № 1—2. — P. 1—17.
- [105] Dahn J. R. Structure and electrochemistry of $\text{Li}_{1\pm y}\text{NiO}_2$ and a new Li_2NiO_2 phase with the $\text{Ni}(\text{OH})_2$ structure / J. R. Dahn, U. von Sacken, C. A. Michal // *Solid State Ionics*. — 1990. — V. 44, № 1—2. — P. 87—97.
- [106] Hirano A. Relationship between non-stoichiometry and physical properties of LiNiO_2 / A. Hirano, R. Kanno, Y. Kawamoto, et al. // *Solid State Ionics*. — 1995. — V. 78, № 1—2. — P. 123—131.
- [107] Gorshkov V. S. Effect of structural disordering on the transport properties of LiNiO_2 / V. S. Gorshkov, E. E. Flyatau, D. G. Kellerman // *Inorganic Materials*. —

2000. — V. 36, № 9. — P. 959—963.

[108] Kalyani P. Evaluation of suitable methods to synthesize battery active LiNiO_2 / P. Kalyani, N. Kalaiselvi, N. G. Renganathan, M. Raghavan // *Ionics*. — 2003. — V. 9, № 5—6. — P. 417—427.

[109] Medvecký L. Influence of thermal treatment on LiNiO_2 phase / L. Medvecký, J. Briančin, K. Ďurišínová, S. Kuffa // *Powder Metallurgy Progress*. — 2003. — V. 3, № 4. — P. 198—203.

[110] Kalaiselvi N. Synthesis of optimized LiNiO_2 for lithium ion batteries / N. Kalaiselvi, A. V. Raajaraajan, B. Sivagaminathan, et al. // *Ionics*. — 2003. — V. 9, № 5—6. — P. 382—387.

[111] Wang M. Enthalpy of formation of LiNiO_2 , LiCoO_2 and their solid solution, $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ / M. Wang, A. Navrotsky // *Solid State Ionics*. — 2004. — V. 166, № 1—2. — P. 167—173.

[112] Lypez-Iturbe J. Synthesis and characterization of LiNiO_2 targets for thin film deposition by pulsed laser ablation / J. Lypez-Iturbe, M. A. Camacho-Lypez, L. Escobar-Alarcyn, E. Camps // *Superficies y Vacío*. — 2005. — V. 18, № 4. — P. 27—30.

[113] Song M. Y. Electrochemical properties of cathode materials LiNiO_2 and $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Zn}^{2+}$, Al^{3+} and Ti^{4+}) / M. Y. Song, D. S. Lee // *Trends in Applied Sciences Research*. — 2006. — V. 1, № 1. — P. 15—24.

[114] Belhomme C. Synthesis by a soft chemistry route and characterization of $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ ($0 < x < 0.5$) compounds: Behavior in molten carbonates / C. Belhomme, M. Cassir, J. Devynck, G. Gregoire // *Journal of Materials Science*. — 2000. — V. 35, № 11. — P. 2683—2688.

[115] Thongtem T. Characterization of $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ prepared by the thermal-assisted precipitation process / T. Thongtem, R. Sitthikhankaw, S. Thongtem // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. — 2008. — V. 53, № 4. — P. 515—519.

[116] Sun Y.-K. Synthesis of LiNiO_2 powders by a sol-gel method / Y.-K. Sun, I.-H. Oh // *Journal of Materials Science Letters*. — 1997. — V. 16, № 1. — P. 30—32.

[117] Park K-S. Effect of oxygen flow rate on the structural and electrochemical

properties of lithium nickel oxides synthesized by the sol–gel method / K-S. Park, S-H. Park, Y-K. Sun, et al. // *Journal of Applied Electrochemistry*. — 2002. — V. 32, № 11. — P. 1229—1233.

[118] Park S. H. The effects of oxygen flow rate and anion doping on the performance of the LiNiO_2 electrode for lithium secondary batteries / S. H. Park, K. S. Park, M. H. Cho, et al. // *Korean Journal of Chemical Engineering*. — 2002. — V. 19, № 5. — P. 791—796.

[119] Lu C.-H. Reverse microemulsion synthesis and electrochemical properties of LiNiO_2 powders / C.-H. Lu, H.-H. Chang, C. Yen // *Tamkang Journal of Science and Engineering*. — 2004. — V. 7, № 4. — P. 199—204.

[120] Gu Y. Synthesis and characterization of hollow LiNiO_2 fibers via sol-electrospinning method / Y. Gu, D. Chen, X. Jiao // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. — 2007. — V. 43, № 2. — P. 245—249.

[121] Balandeh M. Synthesis and characterization of LiNiO_2 nanopowder with various chelating agents / M. Balandeh, S. Asgari // *Journal of Nanomaterials*. — 2010. — V. 2010, № 2010. — Article ID 695083. — P. 1—6.

[122] Rao M. Electrochemical behaviour of solid lithium nickelate (LiNiO_2) in an aqueous electrolyte system / M. Rao, M. Jayalakshmi, O. Schäf, U. Guth, H. Wulff, F. Scholz // *Journal of Solid State Electrochemistry*. — 1999. — V. 4, № 1. — P. 17—23.

[123] Rao M. High-temperature combustion synthesis and electrochemical characterization of LiNiO_2 , LiCoO_2 and LiMn_2O_4 for lithium-ion secondary batteries / M. Rao, C. Liebenow, M. Jayalakshmi, H. Wulff, U. Guth, F. Scholz // *Journal of Solid State Electrochemistry*. — 2001. — V. 5, № 5. — P. 348—354.

[124] Song M. Synthesis of LiNiO_2 cathode by the combustion method / M. Song, I. Kwon, H. Kim, S. Shim, D. R. Mumm // *Journal of Applied Electrochemistry*. — 2006. — V. 36, № 7. — P. 801—805.

[125] Jain S. R. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures / S. R. Jain, K. C. Adiga, V. Pai Vemeker // *Combustion and Flame*. — 1981. — V. 40. — P. 71—79.

- [126] Thongtem T. Characterization of $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ prepared using succinic acid as a complexing agent / T. Thongtem, S. Thongtem // *Inorganic Materials*. — 2006. — V. 42, № 2. — P. 202—209.
- [127] Yamada K. Preparation of LiNiO_2 and $\text{LiM}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ (M= Co, Al) films by electrostatic spray deposition / K. Yamada, N. Sato, T. Fujino, C. G. Lee, I. Uchida, J. R. Selman // *Journal of Solid State Electrochemistry*. — 1999. — V. 3, № 3. — P. 148—153.
- [128] Tang H. Rheological phase reaction synthesis of lithium intercalation materials for rechargeable battery / H. Tang, M. Y. Xi, X. M. Huang, et al. // *Journal of Materials Science Letters*. — 2002. — V. 21, № 13. — P. 999—1001.
- [129] Rieck H. Ein neues Oxonickolat: Li_2NiO_2 / H. Rieck, R. Hoppe // *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*. — 1972. — V. 392, № 3. — S. 193—196.
- [130] Kang K. Synthesis, electrochemical properties, and phase stability of Li_2NiO_2 with the Imm structure / K. Kang, C. H. Chen, B. J. Hwang, G. Ceder // *Chemistry of Materials*. — 2004. — V. 16, № 13. — P. 2685—2690.
- [131] Migeon H.-N. The $\text{Li}_2\text{O-NiO-O}_2$ system at 670°C and the consequences of non-stoichiometry on the magnetic properties of the $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_{1\pm y}$ phases / H.-N. Migeon, M. Zanne, C. Gleitzer, J. Aubry // *Journal of Materials Science*. — 1978. — V. 13, № 3. — P. 461—466.
- [132] Kim M. G. Air stable Al_2O_3 -coated Li_2NiO_2 cathode additive as a surplus current consumer in a Li-ion cell / M. G. Kim, J. Cho // *Journal of Materials Chemistry*. — 2008. — V. 18, № 48. — P. 5880—5887.
- [133] Lee H. Li_2NiO_2 as a novel cathode additive for overdischarge protection of Li-ion batteries / H. Lee, S.-K. Chang, E.-Y. Goh, et al. // *Chemistry of Materials*. — 2008. — V. 20, № 1. — P. 5—7.
- [134] Davidson I. Structure of $1\text{T-Li}_2\text{NiO}_2$ from powder neutron diffraction / I. Davidson, J. E. Greedan, U. von Sacken, C. A. Michal, J. R. Dahn // *Solid State Ionics*. — 1991. — V. 46, № 3—4. — P. 243—247.
- [135] Shinova E. High-pressure synthesis of solid solutions between trigonal LiNiO_2 and monoclinic $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ni}_{2/3}]\text{O}_2$ / E. Shinova, E. Zhecheva, R. Stoyanova, G. D.

Bromiley // *Journal of Solid State Chemistry*. — 2005. — V. 178, № 5. — P. 1661—1669.

[136] Stoyanova R. Lithium/nickel mixing in the transition metal layers of lithium nickelate: high-pressure synthesis of layered $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}]\text{O}_2$ oxides as cathode materials for lithium-ion batteries / R. Stoyanova, E. Zhecheva, R. Alcántara et al. // *Solid State Ionics*. — 2003. — V. 161, № 3—4. — P. 197—204.

[137] Wulff H. Crystallographic evidence for the formation of a continuous series of mixed crystals between NiO and LiNiO_2 / H. Wulff, M. Mohan Rao, F. Scholz // *Chemistry of Materials*. — 2003. — V. 15, № 4. — P. 988—993.

[138] Rossen E. Structure and electrochemistry of $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ / E. Rossen, C. D. W. Jones, J. R. Dahn // *Solid State Ionics*. — 1992. — V. 57, № 3—4. — P. 311—318.

[139] Kobayashi H. Changes in the structure and physical properties of the solid solution $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ with variation in its composition / H. Kobayashi, H. Sakaebe, H. Kageyama, et al. // *Journal of Materials Chemistry*. — 2003. — V. 13, № 3. — P. 590—595.

[140] Zhang L. Synthesis and electrochemical properties of layered Li–Ni–Mn–O compounds / L. Zhang, H. Noguchi, M. Yoshio // *Journal of Power Sources*. — 2002. — V. 110, № 1. — P. 57—64.

[141] Meng Y. S. Understanding the crystal structure of layered $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ by electron diffraction and powder diffraction simulation / Y. S. Meng, G. Ceder, C. P. Grey, W.-S. Yoon, Y. Shao-Horn // *Electrochemical and Solid-State Letters*. — 2004. — V. 7, № 6. — P. A155—A158.

[142] Meng Y. S. Cation ordering in layered O_3 $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{1/3-2x/3}\text{Mn}_{2/3-x/3}]\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1/2$) compounds / Y. S. Meng, G. Ceder, C. P. Grey, et al. // *Chemistry of Materials*. — 2005. — V. 17, № 9. — P. 2386—2394.

[143] Kang K. Electrodes with high power and high capacity for rechargeable lithium batteries / K. Kang, Y. S. Meng, J. Bréger, C. P. Grey, G. Ceder // *Science*. — 2006. — V. 311, № 5763. — P. 977—980.

[144] Chitrakar R. Synthesis and characterization of lithium nickel manganese oxides

and their delithiated phases / R. Chitrakar, S. Kasaishi, A. Umeno, K. Sakane, N. Takagi, Y.-S. Kim, K. Ooi // *Journal of Solid State Chemistry*. — 2002. — V. 169, № 1. — P. 35—43.

[145] Lian F. Comparative study of the preparation and electrochemical performance of $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ electrode material for rechargeable lithium batteries / F. Lian, P. Axmann, C. Stinner, Q. G. Liu, M. Wohlfahrt-Mehrens // *Journal of Applied Electrochemistry*. — 2008. — V. 38, № 5. — P. 613—617.

[146] Gopukumar S. Novel synthesis of layered $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ as cathode material for lithium rechargeable cells / S. Gopukumar, K. Y. Chung, K. B. Kim // *Electrochimica Acta*. — 2004. — V. 49, № 5. — P. 803—810.

[147] Martha S. K. A comparative study of electrodes comprising nanometric and submicron particles of $\text{LiNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$, and $\text{LiNi}_{0.40}\text{Mn}_{0.40}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$ layered compounds / S. K. Martha, H. Sclar, Z. S. Framowitz, et al. // *Journal of Power Sources*. — 2009. — V. 189, № 1. — P. 248—255.

[148] Li L. Glycine-assisted combustion synthesis and electrochemical behavior of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ nanoparticles under microwave irradiation / L. Li // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. — 2010. — V. 53, № 1. — P. 39—42.

[149] Park K. S. The effects of Ni doping on the performance of O3-lithium manganese oxide material / K. S. Park, M. H. Cho, S. J. Jin, C. H. Song, K. S. Nahm // *Korean Journal of Chemical Engineering*. — 2004. — V. 21, № 5. — P. 983—988.

[150] Bréger J. NMR, PDF and RMC study of the positive electrode material $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_2$ synthesized by ion-exchange methods / J. Bréger, K. Kang, J. Cabana, G. Ceder, C. P. Grey // *Journal of Materials Chemistry*. — 2007. — V. 17, № 30. — P. 3167—3174.

[151] Reed J. Charge, potential, and phase stability of layered $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ / J. Reed, G. Ceder // *Electrochemical and Solid State Letters*. — 2002. — V. 5, № 7. — P. A145—A148.

[152] Hinuma Y. Phase transitions in the $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ system with temperature / Y. Hinuma, Y. S. Meng, K. Kang, G. Ceder // *Chemistry of Materials*. — 2007. — V. 19, № 7. — P. 1790—1800.

- [153] Sun Y-K. Synthesis and electrochemical performance of layered $\text{Li}[\text{Li}_{(1-2x)/3}\text{Ni}_x\text{Mn}_{(2-x)/3}]\text{O}_2$ cathode materials for lithium secondary batteries / Y-K. Sun, S-S. Shin, I-H. Oh // *Journal of Applied Electrochemistry*. — 2002. — V. 32, № 9. — P. 1053—1056.
- [154] Li H. H. Changes in the cation ordering of layered O3 $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ during electrochemical cycling to high voltages: an electron diffraction study / H. H. Li, N. Yabuuchi, Y. S. Meng // *Chemistry of Materials*. — 2007. — V. 19, № 10. — P. 2551—2565.
- [155] Онищенко Д. В. Современное состояние вопроса использования, развития и совершенствования химических источников тока / Д. В. Онищенко // *Электронный научный журнал «Исследовано в России»*. — ISSN: 1819-4192. — 2007. — V. 10. — P. 1341—1441. — Режим доступа к журналу: <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2007/130.pdf> (Дата обращения: 26.04.2013)
- [156] *Handbook of batteries*, [eds. D. Linden, T. B. Reddy]. — New York : McGraw-Hill, 2002. — p. 1453
- [157] Tarascon J. M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries / J. M. Tarascon, M. Armand // *Nature*. — 2001. — V. 414, № 6861. — P. 359—367.
- [158] Whittingham M. S. Electrical energy storage and intercalation chemistry / M.S. Whittingham // *Science*. — 1976. — V. 192, № 4244. — P. 1126—1127.
- [159] *Lithium ion batteries: fundamentals and performance* / [editors M. Wakihara, O. Yamamoto]. — Weinheim: Wiley-VCH, 1998. — p. 247
- [160] Orsini F. In situ SEM study of the interfaces in plastic lithium cells / F. Orsini, A. du Pasquier, B. Beaudouin, J. M. Tarascon, M. Trentin, M. Langenhuisen, E. de Beer, P. Notten // *Journal of Power Sources*. — 1999. — V. 81—82, № 1—2. — P. 918—921.
- [161] Besenhard J. O. The electrochemical preparation and properties of ionic alkali metal- and NR_4 -graphite intercalation compounds in organic electrolytes / J. O. Besenhard // *Carbon*. — 1976. — V. 14, № 2. — P. 111—115.
- [162] Yu D. Y. W. Electrochemical activities in Li_2MnO_3 / D. Yu, K. Yanagida, Y. Kato, H. Nakamura // *Journal of the Electrochemical Society*. — 2009. — V. 156, №

6. — P. A417—A424.

[163] Armstrong A. R. Structural transformation on cycling layered $\text{Li}(\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_2$ cathode materials / A. R. Armstrong, A. D. Robertson, P. G Bruce // *Electrochimica Acta*. — 1999. — V. 45, № 1—2. — P. 285—294.

[164] Wu X. M. Comparative study of Co, Cr and Al-doped LiMnO_2 prepared by ion exchange / X. M. Wu, R. X. Li, S. Chen, Z. Q. He, M. F. Xu // *Bulletin of Materials Science*. — 2008. — V. 31, № 2. — P. 109—113.

[165] Shu J. A comparative study of overdischarge behaviors of cathode materials for lithium-ion batteries / J. Shu, M. Shui, D. Xu, D. Wang, Y. Ren, S. Gao // *Journal of Solid State Electrochemistry*. — 2012. — V. 16, № 2. — P. 819—824.

[166] Bréger J. Effect of high voltage on the structure and electrochemistry of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$: a joint experimental and theoretical study / J. Bréger, Y. S. Meng, Y. Hinuma, et al. // *Chemistry of Materials*. — 2006. — V. 18, № 20. — P. 4768—4781.

[167] Yabuuchi N. Changes in the crystal structure and electrochemical properties of $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ during electrochemical cycling to high voltages / N. Yabuuchi, S. Kumar, H. H. Li, Y.-T. Kim, Y. Shao-Horn // *Journal of the Electrochemical Society*. — 2007. — V. 154, № 6. — P. A566—A578.

[168] Knight J. C. Delithiation Mechanisms in Acid of Spinel $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ (M = Cr, Fe, Co, and Ni) Cathodes / J. C. Knight, S. Therese, A. Manthiram // *Journal of The Electrochemical Society*. — 2015. — V. 162, № 3. — P. A426-A431.

[169] Jianbing J. Synthesis of the Micro-Spherical $\text{LiMn}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ as Cathode Material of Lithium Batteries / J. Jianbing; D. Ke; C. Yanbing; P. Zhongdong; H. Guorong // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. — 2015. — V. 15, № 1. — P. 421-425.

[170] Shembel' E. M. Conversion of $\text{LiMn}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ spinel on the basis of electrolytically Co-deposited Mn,Co-oxide precursors in a lithium battery / E. M. Shembel' , R.D. Apostolova, D. Aurbach, B. Markovsky // *Russian journal of applied chemistry*. — 2014. — V. 87, № 9. — P. 1260-1267.

[171] Fu Y.-P. Electrochemical characteristic of $\text{LiMn}_{1.925}\text{M}_{0.075}\text{O}_4$ (M = Cr, Co)

cathode materials synthesized by the microwave-induced combustion method / Y.-P. Fu, C.-H. Lin, Y.-H. Su, S.-H. Wu // *Journal of Power Sources*. — 2006. — V. 159, № 1. — P. 215-218.

[172] Fu Y.-P. $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ (M=Cr, Co) cathode materials synthesized by the microwave-induced combustion for lithium ion batteries / Y.-P. Fu, Y.-H. Su, S.-H. Wu, C.-H. Lin // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2006. — V. 426, № 1-2. — P. 228-234.

[173] Pang W.K. In-situ neutron diffraction study of the simultaneous structural evolution of a $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode and a $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode in a $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4\|\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ full cell / W. K. Pang, N. Sharma, V. K. Peterson, J.-J. Shiu, S.-H. Wu // *Journal of Power Sources*. — 2014. — V. 246. — P. 464-472.

[174] Shiu J.-J. Preparation and characterization of spinel $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Mg}_x\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode materials via spray pyrolysis method / J.-J. Shiu, W. K. Pang, S.-H. Wu // *Journal of Power Sources*. — 2013. — V. 244. — P. 35-42.

[175] Cai Y. Electrochemical Properties of Nano Spinel $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ Prepared by Sol-Gel Process / Y. Cai, S. L. Zhao, Q. H. Chang, J. N. Zhu // *Advanced Materials Research*. — 2010. — V. 148-149. — P. 1250-1253.

[176] Purwaningsih D. Synthesis of $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ by Low Temperature Solid-State Reaction for Cathode Material / D. Purwaningsih, R. Roto, Narsito, H. Sutrisno // *Advanced Materials Research*. — 2015. — V. 1123. — P. 100-103.

[177] Zhao S.L. Electrochemical properties of spinel $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ prepared by sol-gel process / S.L. Zhao, H.Y. Chen, J.B. Wen, D.X. Li // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2009. — V. 474, № 1-2. — P. 473-476.

[178] Reddy M. V. Preparation, Comparative Energy Storage Properties, and Impedance Spectroscopy Studies of Environmentally Friendly Cathode, $\text{Li}(\text{MMn}_{1/6})\text{O}_4$ (M = $\text{Mn}_{1/6}$, $\text{Co}_{1/6}$, $(\text{Co}_{1/12}\text{Cr}_{1/12})$) / M. V. Reddy, A. Sakunthala, S. SelvashekaraPandian, B. V. R. Chowdari // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2013. — V. 117, №18. — P. 9056-9064. — DOI: 10.1021/jp309180k.

[179] Liu H. Controllable synthesis of spinel lithium nickel manganese oxide cathode material with enhanced electrochemical performances through a modified oxalate co-

precipitation method / H. Liu, G. Zhu, L. Zhang, Q. Qu, M. Shen, H. Zheng // *Journal of Power Sources*. — 2015. — V. 274 — P. 1180–1187.

[180] Zheng C.-H. Synthesis and electrochemical performance of a $\text{LiMn}_{1.83}\text{Co}_{0.17}\text{O}_4$ shell/ LiMn_2O_4 core cathode material / C.-H. Zheng, Z.-F. Wu, J.-C. Li, X. Liu, D.-L. Fang // *Ceramics International*. — 2014. — V. 40, № 6. — P. 8455–8463.

[181] Wang Z. Sol–gel synthesis of Co-doped LiMn_2O_4 with improved high-rate properties for high-temperature lithium batteries / Z. Wang, J. Du, Z. Li, Z. Wu // *Ceramics International*. — 2014. — V. 40, № 2. — P. 3527–3531.

[182] Brown C. R. Analysis of the cubic spinel region of the Li–Co–Mn oxide pseudo-ternary system / C. R. Brown, E. McCalla, J.R. Dahn // *Solid State Ionics*. — 2013. — V. 253. — P. 234–238.

[183] McCalla E. Formation of Layered–Layered Composites in the Li–Co–Mn Oxide Pseudoternary System during Slow Cooling / E. McCalla, C. M. Lowartz, C. R. Brown, and J. R. Dahn // *Chemistry of Materials*. — 2013. — V. 25, № 6. — P. 912–918.

[184] Xiang X. Understanding the Influence of Composition and Synthesis Temperature on Oxygen Loss, Reversible Capacity, and Electrochemical Behavior of $x\text{Li}_2\text{MnO}_3-(1-x)\text{LiCoO}_2$ Cathodes in the First Cycle / X. Xiang, J. C. Knight, W. Li, Arumugam Manthiram // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2014. — V. 118, № 41. — P. 23553–23558.

[185] Long B. R. Effect of Cooling Rates on Phase Separation in $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiCoO}_2$ Electrode Materials for Li-Ion Batteries / B. R. Long, J. R. Croy, F. Dogan, M. R. Suchomel, B. Key, J. Wen, D. J. Miller, M. M. Thackeray, M. Balasubramanian // *Chemistry of Materials*. — 2014. — V. 26, № 11. — P. 3565–3572.

[186] McCalla E. Structural Study of the Li–Mn–Ni Oxide Pseudoternary System of Interest for Positive Electrodes of Li-Ion Batteries / E. McCalla, A. W. Rowe, R. Shunmugasundaram, J. R. Dahn // *Chemistry of Materials*. — 2013. — V. 25, № 6. — P. 989–999.

[187] McCalla E. The spinel and cubic rocksalt solid-solutions in the Li–Mn–Ni

oxide pseudo-ternary system / E. McCalla, J.R. Dahn // *Solid State Ionics*. — 2013. — V. 242. — P. 1-9.

[188] McCalla E. The Role of Metal Site Vacancies in Promoting Li–Mn–Ni–O Layered Solid Solutions / E. McCalla, A. W. Rowe, J. Camardese, J. R. Dahn // *Chemistry of Materials*. — 2013. — V. 25, № 13. — P. 2716–2721.

[189] Brown C. R. Combinatorial Study of the Li–Ni–Mn–Co Oxide Pseudoquaternary System for Use in Li–Ion Battery Materials Research / C. R. Brown, E. McCalla, C. Watson, J. R. Dahn // *ACS Combinatorial Science*. — 2015. — V. 17, № 6. — P. 381-391.

[190] McCalla E. Consequences of Combinatorial Studies of Positive Electrodes for Li-ion Batteries / E. McCalla. — Springer Science & Business Media, 2014. — 181 p. — ISBN: 9783319058498 — DOI: 10.1007/978-3-319-05849-8. — [Cited: 11.09.2015]. — URL: <https://books.google.com.ua/books?id=fva7BAAAQBAJ>.

[191] Mohanty D. Investigating the Thermal Stability and Cation Ordering in Layered Cathode Li_xMO_2 ($x \leq 1$; M = Co, Mn, Ni) Materials for Li-ion Rechargeable Batteries and Studying the Ferroelectric Properties of LiNbO_3 Nanoparticles [Electronic Resource] / Debasish Mohanty. — University of New Orleans Theses and Dissertations. Paper 1415. — 4,0 MB. — 2011. — [Cited 12.09.2015] — URL: <http://scholarworks.uno.edu/td/1415/>. — Access URL: <http://scholarworks.uno.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=2417&context=td>.

[192] Li K. A rapid combustion route to synthesize high-performance nanocrystalline cathode materials for Li-ion batteries / K. Li, S. Lin, F. Shua, J. Zhang, K. Chen, D. Xue // *CrystEngComm*. — 2014. — V.16, № 48. — P. 10969-10976. — DOI: 10.1039/C4CE01882F.

[193] Luo D. Low-concentration donor-doped LiCoO_2 as a high performance cathode material for Li-ion batteries to operate between -10.4 and 45.4 °C / D. Luo, G. Li, C. Yu, L. Yang, J. Zheng, X. Guan, L. Li // *Journal of Materials Chemistry*. — 2012. — V.22, № 41. — P. 22233-22241. — DOI: 10.1039/C2JM35550G.

[194] Andriiko A.A. Stable phases of the isothermal (800°C) cross-section of the

pseudo-ternary Li – Mn – Co – O system / A.A. Andriiko, A.Y. Shpak, N.Y. Vlasenko, N.M. Stepanenko // Chemistry of Metals and Alloys. — 2008. — V. 1, № 3-4. — P. 283-287.

[195] Шпак А.Є. Фазовий склад і електрохімічні властивості оксидів подвійної системи $\text{LiCoO}_2 - \text{LiMn}_2\text{O}_4$ / А.Є. Шпак, Н.Є. Власенко, О.А. Крюкова, О.О. Андрійко // Науковий вісник Чернівецького університету. — 2008. — Вип. 399-400. — С. 97-99.

[196] Шпак А.Є. Твердофазний синтез стабільних сполук системи Li – Mn – O / А.Є. Шпак, Ю.О. Андрійко, Н.Є. Власенко, О.О. Андрійко // Наукові вісті Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут". — 2010. — Т.71, №3. — С. 138-142.

[197] Andriiko A.A. Formation of spinel structured compounds in the lithium permanganate thermal decomposition / A.A. Andriiko, A.Y. Shpak, Y.O. Andriyko, J.R. Garcia, S.A. Khainakov, N.Y. Vlasenko // Journal of Solid State Electrochemistry. — 2012. — V. 16, Issue 5. — P. 1993-1998.

[198] Шпак А.Є. Дослідження оксидних фаз системи Li – Ni – O, що утворюються при взаємодії формиатів літію та нікелю / А.Є. Шпак, О.О. Андрійко, Н.Є. Власенко // Вісник Національного транспортного університету. — 2014. — №29. — С. 477-484.

[199] Шпак А. Є. Образование слоистых LiMeO_2 и шпинельных LiMe_2O_4 фаз в системе Li – Mn – Co – O / А. Є. Шпак // Шоста всеукраїнська конференція студентів та аспірантів "Сучасні проблеми хімії". – м. Київ, Україна. — 17-18 травня 2005 р. — С.59.

[200] Андрійко А. А. Образование шпинельных и слоистых фаз в системе Li – Mn – Co – O и их электрохимические свойства / А. А. Андрійко, А. Е. Шпак, Н. Е. Власенко // VI Международная конференция "Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики". — г. Саратов, Россия. — 5-9 сентября 2005 г. — С.545-549.

[201] Шпак А. Є. Образование шпинельных фаз в сечении $\text{LiMn}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$ оксидной системы Li – Mn – Co и их электрохимические свойства / А. Є. Шпак

// I Всеукраїнська науково-практична конференція студентів, аспірантів та молодих вчених. — м. Київ, Україна. — 27-29 квітня 2006 р. — С.197.

[202] Шпак А. Є. Фазообразование в некоторых сечениях оксидной системы Li – Co – Mn / А. Є. Шпак // Восьма всеукраїнська конференція студентів та аспірантів "Сучасні проблеми хімії". — м. Київ, Україна. — 21-23 травня 2007 р. — С.50.

[203] Андрійко О.О. Стабільні фази ізотермічного (800 °С) перетину псевдопотрійної системи Li – Mn – Co – O / О.О. Андрійко, А. Є. Шпак, Н. Є. Власенко, Н. М. Степаненко // XVII Українська конференція з неорганічної хімії. — м. Львів, Україна. — 15-19 вересня 2008 р. — С.41.

[204] Шпак А. Є. Фазовий склад та електрохімічні властивості оксидів у системах $\text{LiCoO}_2 - \text{LiMn}_2\text{O}_4$ та $\text{LiCoO}_2 - \text{LiMn}_{1,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_4$ / А. Є. Шпак, О. О. Андрійко, Н. І. Глоба // XV Наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2015». — м. Львів, Україна. — 24-27 травня 2015 р. — С.47.

[205] Аверцев К.И. Рентгеноструктурный табличный процессор [Электронный ресурс] / Аверцев К.И., Голубев А.В., Поляков М.А., Чеботарев Я.Н. — ВНИИ неорганических материалов. — М. — Версия 4.0.4.1. — 2007. — Режим доступа: <http://slavic.me/rtp/index.htm>. — 56 КБ.

[206] Shpak A. Ye. Formation of stable phases of the Li–Mn–Co oxide system at 800 °C under ambient oxygen pressure / A. Ye. Shpak, S. K. Kumara Swamy, J. Dittmer, N. Ye. Vlasenko, N. I. Globa, A. A. Andriiko // Journal of Solid State Electrochemistry. — 2016. — V. 20, Issue 1. — P. 87-94. — DOI: 10.1007/s10008-015-3001-x. — First online: 16 August 2015.