

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ЗАГАЛЬНОЇ ТА НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ
ім. В. І. ВЕРНАДСЬКОГО

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**

02.00.01 – неорганічна хімія

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

КИЇВ – 2016

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Національному технічному університеті України "Київський політехнічний інститут" МОН України

Науковий керівник: доктор хімічних наук, професор
Андрійко Олександр Опанасович,
Національний технічний університет України
"Київський політехнічний інститут" МОН України,
завідувач кафедри загальної та неорганічної хімії

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор,
Неділько Сергій Андрійович,
Київський національний університет ім. Тараса Шевченка МОН
України,
професор кафедри неорганічної хімії

кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник
В'юнов Олег Іванович,
Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В. І. Вернадського НАН України,
старший науковий співробітник відділу хімії твердого тіла

Захист відбудеться «30» червня 2016 р. о 10⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.218.01 в Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України за адресою: 03680, Київ-142, просп. Палладіна 32/34, конференц-зал.

З дисертацією можна ознайомитись в науковій бібліотеці Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України за адресою: 03680, Київ-142, просп. Палладіна 32/34.

Автореферат розісланий «27» травня 2016 р.

Вчений секретар
Спеціалізованої вченої ради



Г. Г. Яремчук

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

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 $0,1\text{-}0,3$ 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 форміатів, 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 ≥ x ≥ 0) та LiMn_xCo_{1-x}O_n (1 ≥ x ≥ 0) для всього можливого діапазону складів. Показано утворення сумішей або тільки шпінельних, або шпінельних та шаруватих фаз зі структурою LiCoO₂.

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 десять таблиць. Бібліографічний список нараховує 206 літературних джерел.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обгрунтовано актуальність роботи, сформульовано мету та задачі дослідження, відображено наукове та практичне значення отриманих результатів.

У першому розділі проведено аналіз літературних даних за темою дисертаційної роботи. Показано, що значний науковий і практичний інтерес викликають два основні типи оксидів: шпінелі LiM_2O_4 та LiMO_2 ($M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) із шаруватою структурою. Це обумовлено наявністю в них як електронної, так і іонної (за катіонами літію) провідності, а також здатності до оборотної інтеркаляції літію, що пояснює їх використання у хімічних джерелах струму.

Суттєвий вплив на електрохімічну поведінку оксидів, і, дещо меншою мірою, на фазовий склад та структурні параметри відіграють методи синтезу, які умовно поділяють на дві категорії: методи "м'якої хімії" (гідротермальний, іонообмінний) та методи високотемпературного синтезу. Найчастіше використовують останні, оскільки низькотемпературні методики не дозволяють в достатній мірі контролювати хімічний та фазовий склад продуктів.

Літературні дані вказують на те, що в разі заміщення атомів мангану у LiMn_2O_4 утворюються тверді розчини заміщення $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($1,0 \geq x > 0$) та $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0,5 \geq x > 0$) зі шпінельною структурою. Докладно описано структурні та електрохімічні характеристики заміщених шпінелей, особливо в області низьких концентрацій допантів, досліджено зміну структурних параметрів під час оборотної деінтеркаляції літію. Встановлено, що заміщені шпінелі мають менші втрати при циклуванні та, за певного складу, більші ємності, ніж незаміщена LiMn_2O_4 . Хоча в літературі наявні твердження про встановлення межі гомогенності твердих розчинів $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ та $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$, проте знайдено небагато джерел з даними про фазовий склад оксидів "шпінельних" перерізів систем Li-Mn-Co(Ni) $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($M = \text{Co}$ або Ni) в разі значного зростання вмісту допанту і виходу системи за межі гомогенності, за винятком випадків, коли $x = 2$ у формулі $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$.

Проведено аналіз літератури стосовно заміщення кобальту чи нікелю на манган у структурі шаруватих LiMO_2 ($M = \text{Co}, \text{Ni}$). Описано фазовий склад, структурні характеристики при зміні співвідношення $(\text{Co,Ni})/\text{Mn}$ та докладно вивчено їх електрохімічні властивості. За різними даними, верхня межа заміщуваності кобальту чи нікелю на манган складає від $x = 0,2$ до $x = 0,5$ у формулі $\text{LiMn}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_2$. Наявні в літературі дані про фазовий склад поза ділянками гомогенності суттєво розрізняються, тому загальна схема залежності фазового складу оксидів $\text{LiMn}_x(\text{Co,Ni})_{1-x}\text{O}_n$ від загального хімічного потребує уточнення.

Об'єм літературних даних, що присвячені дослідженню багатофазних матеріалів на основі $\text{LiCoO}_2 - \text{LiMn}_2\text{O}_4$, є незначним; ці дані містять суперечливу інформацію щодо фазового складу, а тому ці відомості потребують розширення та уточнення.

У другому розділі наведено умови проведення синтезу та експериментальні методи дослідження змішаних оксидів літію-мангану, літію-мангану-кобальту та літію-мангану-нікелю: хімічний, рентгенофазовий, термічний (DTA, DTG) та атомно-абсорбційний аналіз, ЯМР-спектроскопія, скануюча електронна мікроскопія (SEM), енергодисперсійна спектроскопія та електрохімічне тестування.

У третьому розділі наведено результати дослідження стабільних фаз у псевдобінарній системі $\text{Li-Mn-(O}_2\text{)}$.

Завдяки вивченню взаємодії Li_2CO_3 та MnO_2 підтверджено утворення змішаних стабільних оксидів літію-мангану та встановлено температуру, за якої завершується їх утворення. Було зроблено спробу отримати нестехіометричні оксиди Li-Mn шляхом піролізу перманганату літію.

Так, за допомогою рентгенофазового та термічного аналізу встановлено, що при взаємодії між Li_2CO_3 та MnO_2 на повітрі утворюються, в залежності від співвідношення Li/Mn , а) суміш LiMn_2O_4 зі структурою шпінелі та Mn_2O_3 ; б) LiMn_2O_4 та моноклінний Li_2MnO_3 або в) 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. Це, зокрема, підтверджено дослідженням реакції термічного розкладу перманганату літію.

Співставлення результатів рентгенофазового аналізу (рис. 1) та вмісту кисню у продуктах піролізу $\text{LiMnO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, визначеного за допомогою хімічного аналізу (рис. 2) показує, що за температур, нижчих за $300\text{ }^\circ\text{C}$, перманганат літію розкладається з утворенням монофазної літій-манганової шпінелі, яка може оборотно приєднувати кисень:

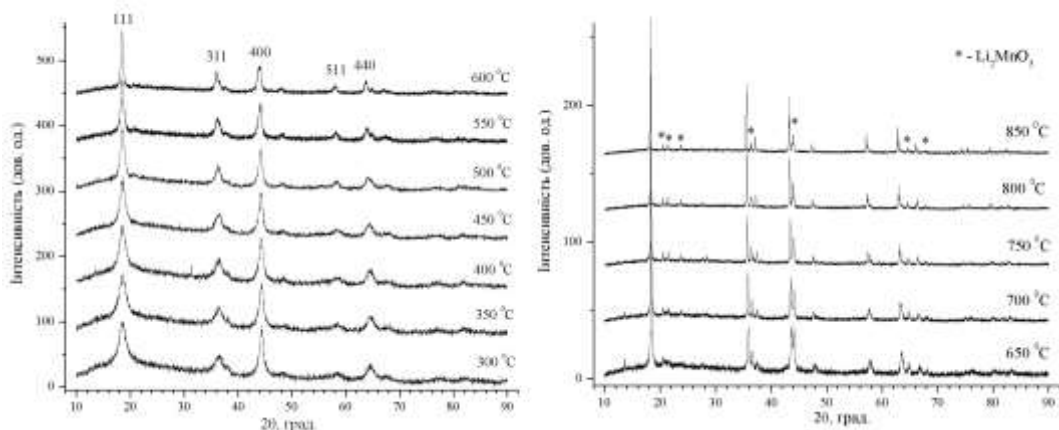
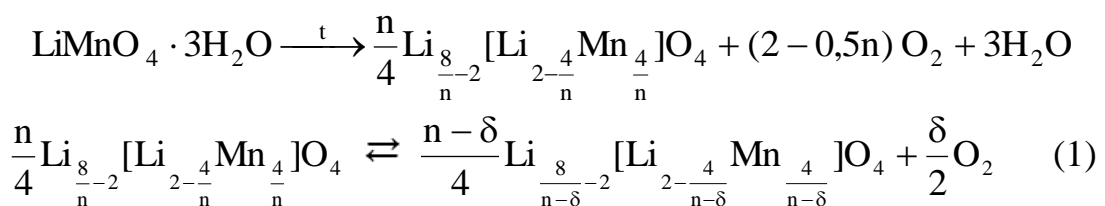


Рисунок 1 Дифрактограми продуктів піролізу $\text{LiMnO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

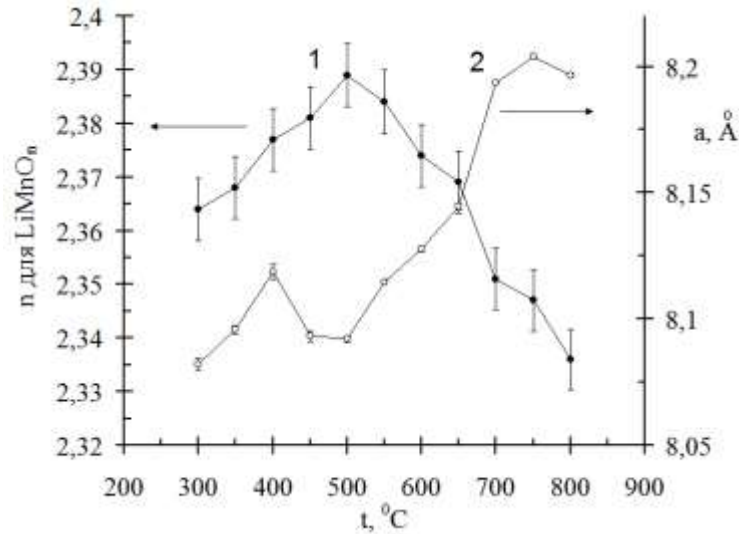


Рисунок 2 Вміст кисню (1) та стала ґратки шпінельної фази після поправки на теплове розширення (2) у продуктах піролізу $\text{LiMnO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

При нагріванні до 500°C відбувається приєднання кисню утвореною шпінеллю, а до 600°C — його відщеплення. Встановлено, що при зростанні вмісту кисню у шпінелі зменшується її стала ґратки з-за зростання середнього ступеня окислення атомів мангану і закономірного зменшення їх радіусу. Точки при 300 та 350°C випадають з цієї залежності ймовірно з-за сповільнення швидкості встановлення рівноваги (1).

Вивільнення кисню за рівнянням (1) повинно спричинити перехід атома літію з октаедричної позиції у тетраедричну. Припускаючи, що рівновага (1) встановлюється в інтервалі температур $500\text{--}650^\circ\text{C}$, і беручи до уваги те, що парціальний тиск кисню є сталим, було розраховано тепловий ефект цієї реакції ($3,9 \pm 0,5$ кДж/моль) за залежністю логарифма константи рівноваги $K = [\text{Li}_{\text{тетр}}] / [\text{Li}_{\text{окт}}]$ від оберненої температури (рис.3).

Рентгенофазовий аналіз показує, що в інтервалі температур $650\text{--}850^\circ\text{C}$ утворюються дві фази: манганату (IV) літію та літій-манганової шпінелі, яка в разі підвищення температури до 800°C вивільняє кисень та поступово змінює свою стехіометрію до сталого складу LiMn_2O_4 (рис. 1 та 2).

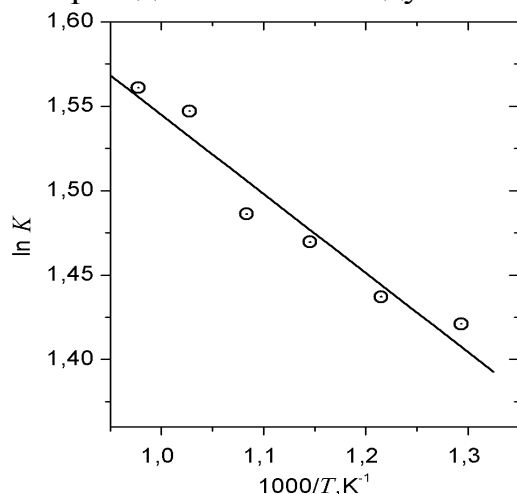


Рисунок 3 Арреніусівська залежність логарифма константи рівноваги реакції (1) від оберненої температури

Електрохімічні випробування підтверджують наведені вище результати: двофазний зразок, отриманий за 850°C , виявляє типову поведінку стехіометричної шпінелі LiMn_2O_4 , яка здатна до оборотної деінтеркаляції літію у дві стадії (рис. 4). Експериментальне значення ємності цього зразка (~ 50 (мА·год)/г) нижче, ніж очікувалася для еквімолярної суміші LiMn_2O_4 та Li_2MnO_3 (89 (мА·год)/г), що пояснюється блокуванням кристалів шпінелі електрохімічно неактивним манганатом.

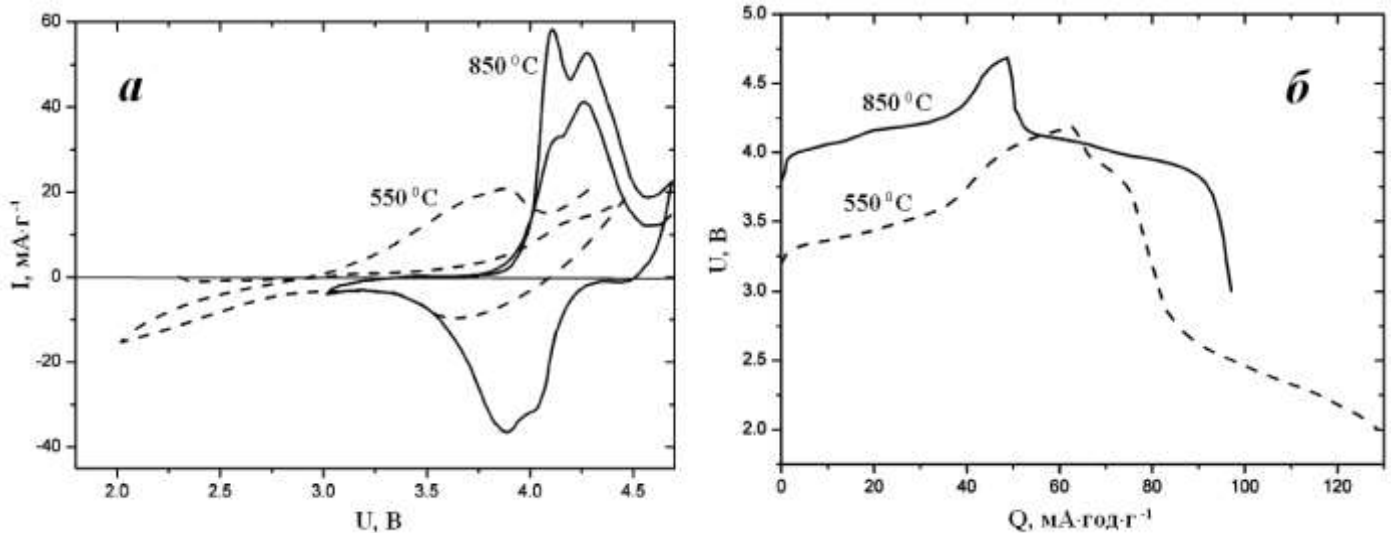


Рисунок 4 Циклічні вольтамперограми (а) та гальваностатичні криві (б) продуктів піролізу перманганату літію

Для зразка, отриманого за 500°C , спостерігається лише один максимум на вольтамперній кривій, що відповідає оборотній інтеркаляції "зверхстехіометричного" літію. Згідно до результатів гальваностатичного циклування в області $2\div 4,5$ В, оборотна ємність зразка становить $63\div 65$ (мА·год)/г, що добре узгоджується з розрахованим значенням 62 (мА·год)/г.

У четвертому розділі наведено результати досліджень залежності фазового складу, вмісту кисню та електрохімічних властивостей змішаних оксидів літію-мангану-кобальту від загального хімічного складу. З метою уточнення межі ділянки гомогенності шпінелей $\text{LiMn}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$ та встановлення фазового складу оксидної суміші поза ділянкою гомогенності було синтезовано оксиди $\text{LiMn}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_n$ ($2,0 \geq x \geq 0$). За допомогою рентгенофазового та елементного аналізу встановлено, що зразки $\text{LiMn}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_n$ ($2 \geq x \geq 1,05$) являють собою монофазні заміщені шпінелі, де атоми кобальту займають положення атомів мангану в октаедричних позиціях 16d. При зростанні вмісту кобальту відбувається зменшення сталої ґратки (рис. 5а) та перехід частини іонів кобальту в тетраедричні позиції 8а, витісняючи звідти катіони літію з відщепленням кисню (рис. 5б) та утворенням дефектних структур.

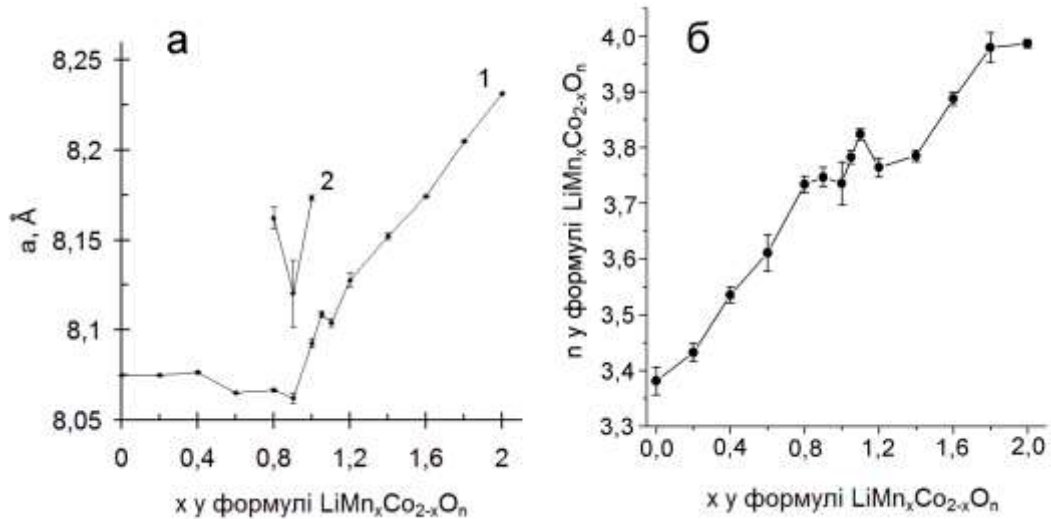


Рисунок 5 Залежність сталої ґратки шпінельних фаз (а) та вмісту кисню (б) в $\text{LiMn}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_n$ (1,2 – сталі ґратки різних фаз в суміші)

Результати рентгенофазового та елементного аналізу показують, що в інтервалі складу $\text{LiMn}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_n$ ($1,0 \geq x \geq 0,6$) утворюється суміш двох фаз зі шпінельною структурою приблизного складу $\text{LiMn}_{1,05}\text{Co}_{0,95}\text{O}_4$ та $\text{Li}_{1,11}\text{Mn}_{0,66}\text{Co}_{1,56}\text{O}_4$ і близькими значеннями сталої ґратки, причому зміна загального складу оксидної суміші відбувається за рахунок зміни кількісного співвідношення вищезгаданих двох шпінелей. У межах складу $\text{LiMn}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_n$ ($0,4 \geq x \geq 0$) утворюються дві фази: шпінельної та шаруватої зі структурою $\alpha\text{-NaFeO}_2$.

Показано за допомогою СЕМ, що монофазні шпінелі $\text{LiMn}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$ (рис. 6) утворюють однорідні частинки розміром 0,2-1 мкм з невеликою агломерацією. Із зростанням вмісту кобальту спостерігається зменшення середнього розміру частинок та зростає тенденція до утворення не полідричних, а пластинчастих кристалів.

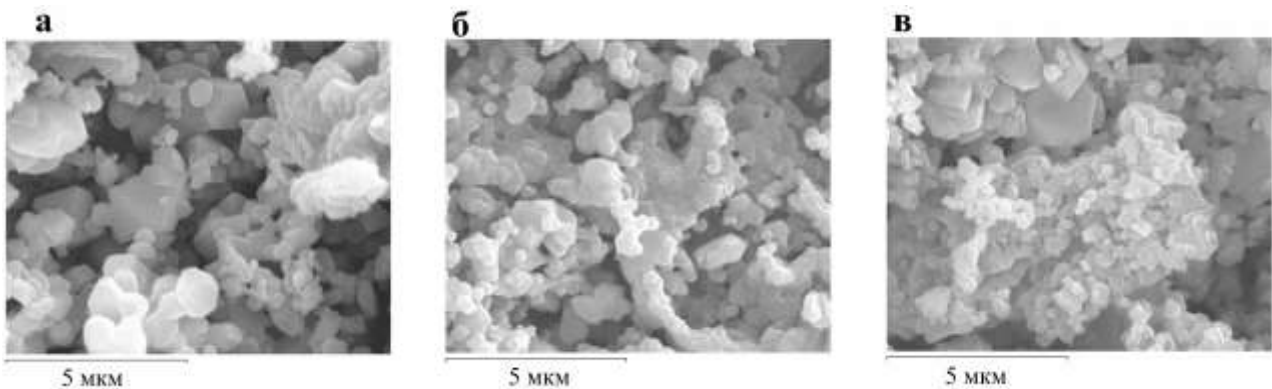


Рисунок 6 Мікрофотографії (СЕМ) оксидів $\text{LiMn}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$ (1:10000): а – $x = 1,2$; б – $x = 1,1$; в – $x = 1,05$

Визначення вмісту мангану та кобальту за допомогою енергодисперсійного аналізу (рис. 7) показує, що їхнє співвідношення відповідає номінальному. Цей

висновок також підтверджується за допомогою результатів атомно-абсорбційного аналізу оксидів.

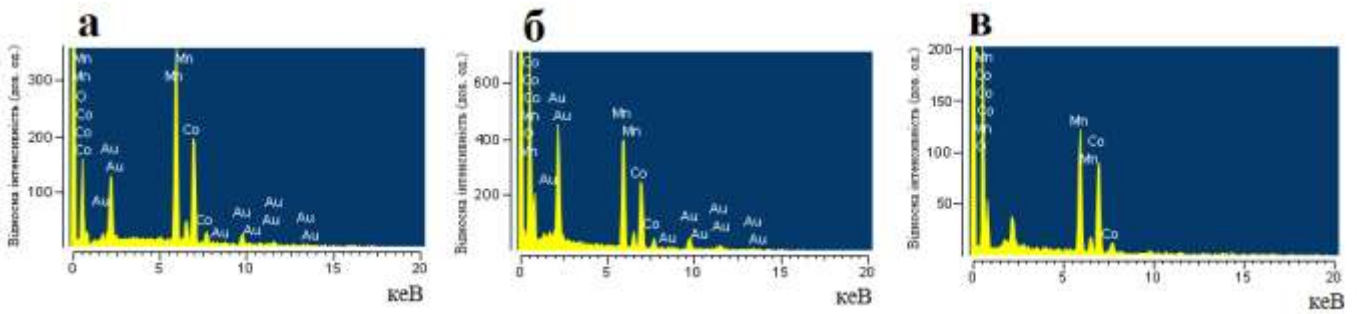


Рисунок 7 EDX- спектри зразків оксидів $\text{LiMn}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$: а – $x = 1,2$; б – $x = 1,1$; в – $x = 1,05$

Дослідження електрохімічної поведінки оксидів $\text{LiMn}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_n$ показують, що заміна до 20% атомів мангану на кобальт у структурі LiMn_2O_4 спричиняє збільшення питомої ємності матеріалу, а подальша — до її падіння (рис. 8), Останній факт пояснюється утворенням оксидних сумішей, що містять фази з великою кількістю високоокислених іонів Co^{3+} та Mn^{4+} , а також утворенням електрохімічно неактивного манганату літію, що блокує кристали електрохімічно активних фаз.

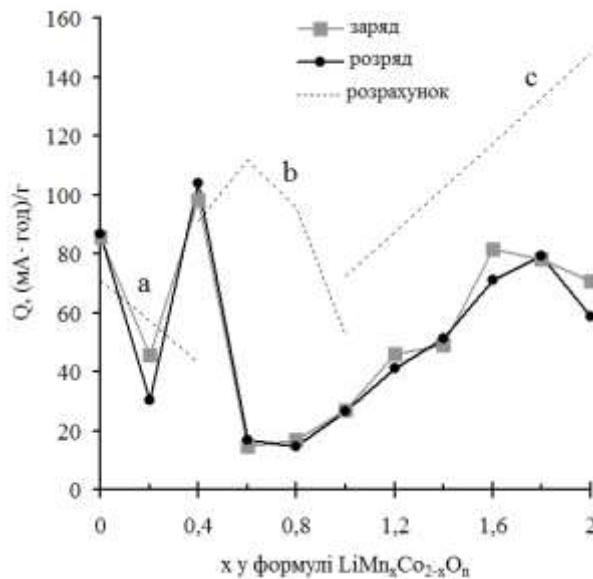


Рисунок 8 Залежність питомої ємності $\text{LiMn}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$ від вмісту кобальту

Для встановлення граничної межі заміщення кобальту на манган у структурі LiCoO_2 було синтезовано оксиди $\text{LiMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_n$ ($1 \geq x \geq 0$). Показано, що в цій системі можливо отримати оксиди з шаруватою структурою LiCoO_2 , де частина атомів кобальту заміщена на манган, причому граничний склад таких твердих розчинів відповідає формулі $\text{LiMn}_{0,15}\text{Co}_{0,85}\text{O}_2$. Одночасно з заміщенням кобальту на манган зростає вміст кисню (рис. 9а), що свідчить про утворення катіондефіцитних структур. В разі підвищення вмісту мангану ($0,5 \geq x \geq 0,2$ у

формулі $\text{LiMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_n$) утворюватимуться фази шаруватого $\text{LiMn}_{0,15}\text{Co}_{0,85}\text{O}_2$, шпінелі $\text{LiMn}_{1,05}\text{Co}_{0,95}\text{O}_4$ та Li_2MnO_3 .

Зміна загального складу суміші цих компонентів забезпечується лише за рахунок зміни кількості її окремих компонентів. У випадку подальшого підвищення вмісту мангану ($1 \geq x \geq 0,6$) заміщений катіондефіцитний кобальтат не утворюється, і суміш міститиме еквімолярні кількості Li_2MnO_3 та шпінелі $\text{LiMn}_y\text{Co}_{2-y}\text{O}_4$. Зміна загального складу суміші відбувається тільки за рахунок зміни складу шпінелі, про що свідчить зростання її періоду ґратки зі збільшенням вмісту мангану (рис. 9б), що узгоджується з даними елементного аналізу (рис. 9а).

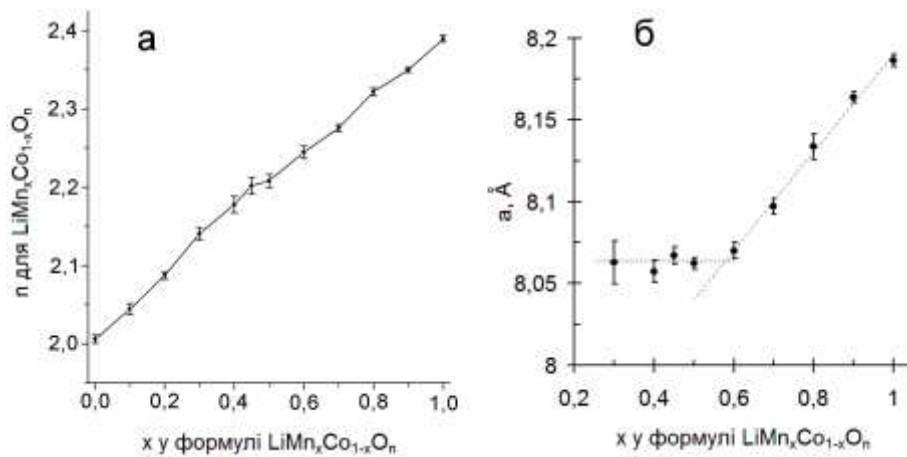


Рисунок 9 Вміст кисню (а) та стала ґратки шпінельної фази (б) в системі $\text{LiMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_n$

Дослідження електрохімічних властивостей оксидів $\text{LiMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_n$ показують, що їх ємності суттєво менші, ніж для незаміщеного LiCoO_2 , як показано на рисунку 10, і проходять через мінімум. Менші значення ємностей в порівнянні з теоретичними пояснюються блокуванням електрохімічно активних фаз — шпінелі та кобальтату — електрохімічно неактивним манганатом.

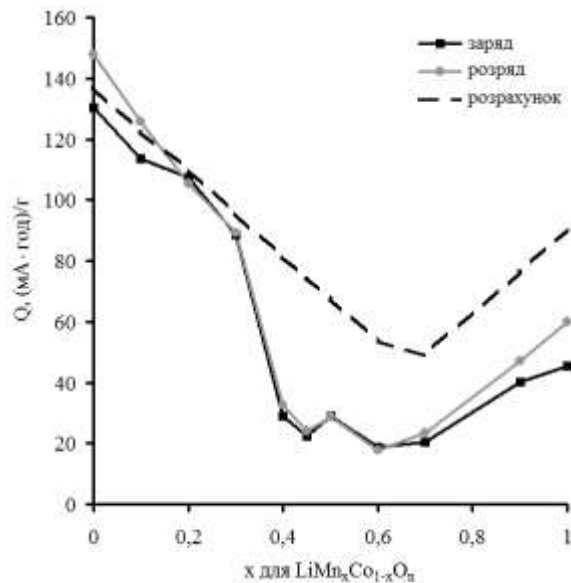


Рисунок 10 Ємності зразків $\text{LiMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_n$ на п'ятому циклі

Методами рентгенофазового та елементного аналізу було показано, що в системі $\text{LiMn}_2\text{O}_4 - \text{LiCoO}_2$ ($1 \geq x \geq 0$ у формулі $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{O}_n$) при $0,5 \geq x \geq 0,1$ в суміші співіснують фази шпінелі змінного складу $\text{LiMn}_y\text{Co}_{2-y}\text{O}_4$, Li_2MnO_3 та катіондефіцитного заміщеного кобальтату $\text{LiMn}_{0,15}\text{Co}_{0,85}\text{O}_2$. При зростанні вмісту кобальту відбувається збільшення ступеня заміщення мангану на кобальт у $\text{LiMn}_y\text{Co}_{2-y}\text{O}_4$ та підвищується вміст Li_2MnO_3 та $\text{LiMn}_{0,15}\text{Co}_{0,85}\text{O}_2$.

В інтервалі складу $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{O}_n$ $0,7 \geq x \geq 0,5$ також співіснують вищевказані три фази, але, на відміну від попереднього інтервалу, склад шпінелі залишається сталим, і зміна загального складу суміші відбувається лише за рахунок зміни кількісного співвідношення її компонентів. При $x = 0,8$ Li_2MnO_3 , а при $x = 0,85$ шпінельна фаза вже відсутні в суміші, і при $1,0 \geq x \geq 0,85$ утворюються катіондефіцитні заміщені кобальтати $\text{Li}_{\frac{1+x}{2}}\text{Mn}_{\frac{1-x}{2}}\text{Mn}_{\frac{3+}{2}}\text{Mn}_{\frac{4+}{2}}\text{Co}_{\frac{3+}{2}}\text{O}_2$.

Утворення сумішей вищевказаних фаз, а також утворення твердих розчинів $\text{LiMn}_y\text{Co}_{2-y}\text{O}_4$ та катіондефіцитних заміщених кобальтатів за $x \geq 0,3$ підтверджено результатами ЯМР-спектроскопії (рис. 11). На рис. 11а подано спектри з істинними інтенсивностями, а на рис. 11б інтенсивності зразків при $x = 0,1 \div 0,8$ збільшені у двадцять разів задля кращої видимості. Лінії набагато ширші, що призводить до зниження максимальної інтенсивності сигналів, як це видно на рис. 11а. Це розширення розглядається як наслідок зростаючої неоднорідності хімічного оточення літію через заміщення мангану на кобальт у структурі LiMn_2O_4 і утворення твердих розчинів.

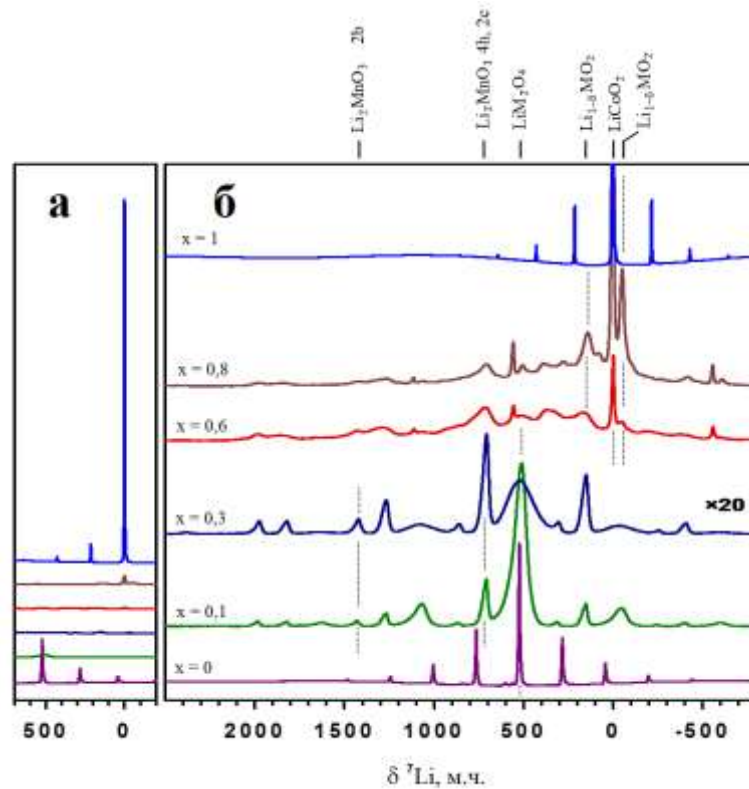


Рисунок 11 Спектри ЯМР ${}^7\text{Li}$ $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{O}_n$ (65 кГц) з істинними (а) та скоригованими (б) інтенсивностями

В перерізі $\text{LiMn}_{1,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_4 - \text{LiCoO}_2$ ($0 \leq x \leq 0,2$ у формулі $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{1,6-1,6x}\text{Co}_{1,6x+0,4}\text{O}_n$), за даними рентгенофазового аналізу, утворюватимуться монофазні шпінелі. За підвищення вмісту літію та кобальту разом з шпінельними фазами змінного ($0 \leq x \leq 0,3$) чи сталого ($0,4 \leq x \leq 0,8$) складу (що простежується за зміною сталої ґратки на рис. 12б) утворюються шаруваті фази заміщених кобальтатів та домішки манганату літію (рис. 12а).

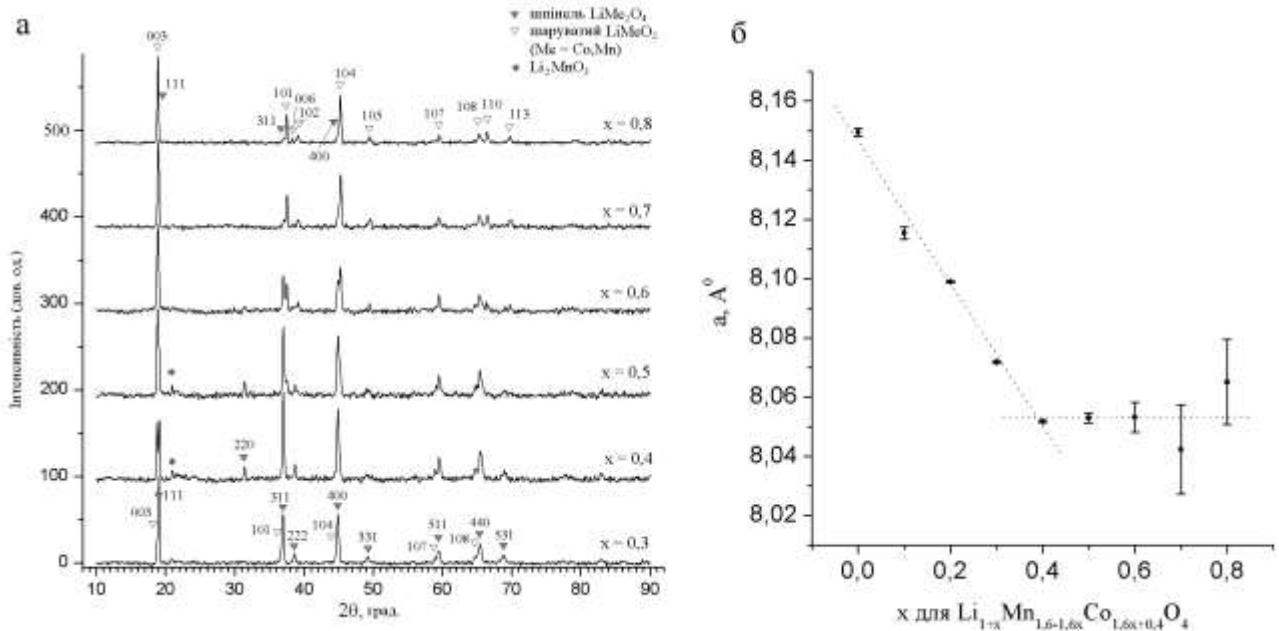


Рисунок 12 Рентгенограми (а) та сталі ґратки шпінельної фази (б) сумішей $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{1,6-1,6x}\text{Co}_{1,6x+0,4}\text{O}_n$

В сумішах системи $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{1,6-1,6x}\text{Co}_{1,6x+0,4}\text{O}_n$ електрохімічну активність виявляють як шаруваті фази заміщених кобальтатів, так і заміщених шпінелей, про що свідчить форма заряд-розрядних кривих (рис. 13 а,б). Для шпінелей з області гомогенності спостерігається зменшення питомої ємності в разі збільшення вмісту кобальту (рис. 13в). Втрати при циклуванні цих шпінелей зменшуються при зростанні вмісту кобальту (рис. 13г). З іншого боку цього перерізу також спостерігається зменшення ємності в разі утворення манганзаміщених кобальтатів, що узгоджується з очікуваним, виходячи з даних рентгенофазового аналізу (рис. 13в).

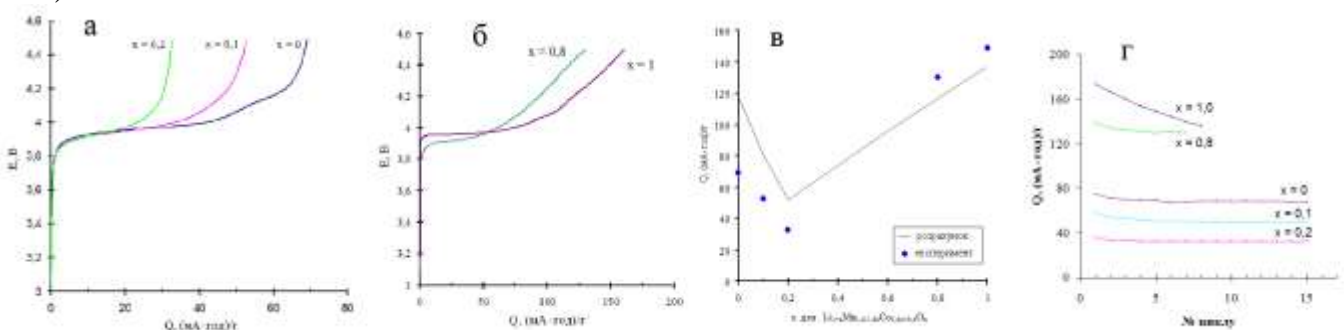


Рисунок 13 Заряд-розрядні криві (а,б), питомі ємності (в) та зміни ємності при циклуванні (г) зразків $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{1,6-1,6x}\text{Co}_{1,6x+0,4}\text{O}_n$

Таким чином, в псевдопотрійній системі Li-Mn-Co утворюються два типи твердих розчинів заміщення: перший – манганзаміщені кобальтати на основі LiCoO_2 та кобальтзаміщені шпінелі, похідні від LiMn_2O_4 . В разі виходу складу системи за межі гомогенності утворюватимуться їхні суміші, до складу яких входить манганат (IV) літію. Загальну картину фазоутворення в псевдопотрійній системі Li-Mn-Co (O_2) подано на рисунку 14.

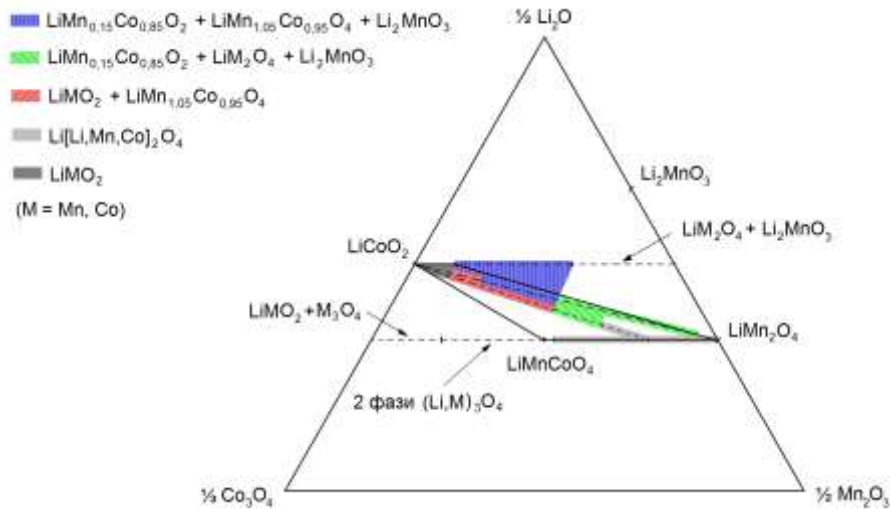


Рисунок 14 Фазова діаграма псевдопотрійної оксидної системи Li-Mn-Co (O_2)

П'ятий розділ містить результати досліджень залежності фазового складу змішаних оксидів літію-мангану-нікелю від загального хімічного. Дослідження реакції сумісного розкладу форміатів літію та нікелю ($\text{Li} : \text{Ni} = 1 : 1$) на повітрі проводилося для визначення оптимальної температури синтезу змішаних оксидів із максимальним вмістом літію. Рентгенофазовий аналіз показав утворення суміші карбонату літію та твердих розчинів $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ зі структурою NaCl.

Елементний аналіз (рис. 15) показав, що за температур, вищих ніж 550°C , вміст літію в $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ помітно збільшується з ростом температури, тому сталі ґратки зменшуються із збереженням відношення с/а, починаючи саме від 550°C . З ростом вмісту літію кубічна ґратка повинна викривлятися до гексагональної, що і відбувається за 800°C . Отже, отримання змішаних оксидів літію-нікелю або літію-нікелю-мангану доцільно проводити за цієї температури.

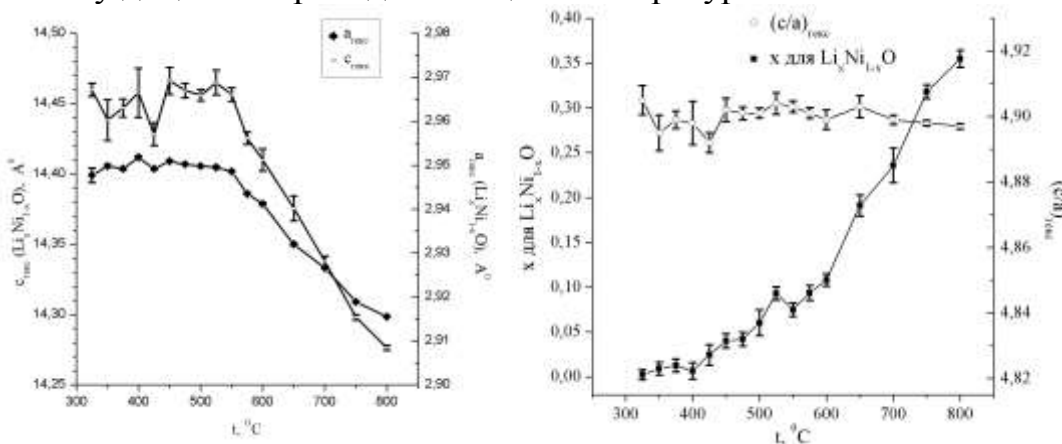


Рисунок 15 Залежність складу та періодів ґратки $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ від температури піролізу

З метою уточнення межі ділянки гомогенності шпінелей $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$ та фазового складу суміші поза нею було отримано оксиди $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_n$ ($2,0 \geq x \geq 0$). Рентгенофазовий та елементний аналіз показали, що структура $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_n$ ($0,5 \geq x \geq 0$) відповідає структурі прямої шпінелі, зменшення сталої ґратки якої відбувається під час зростання вмісту нікелю (рис. 16).

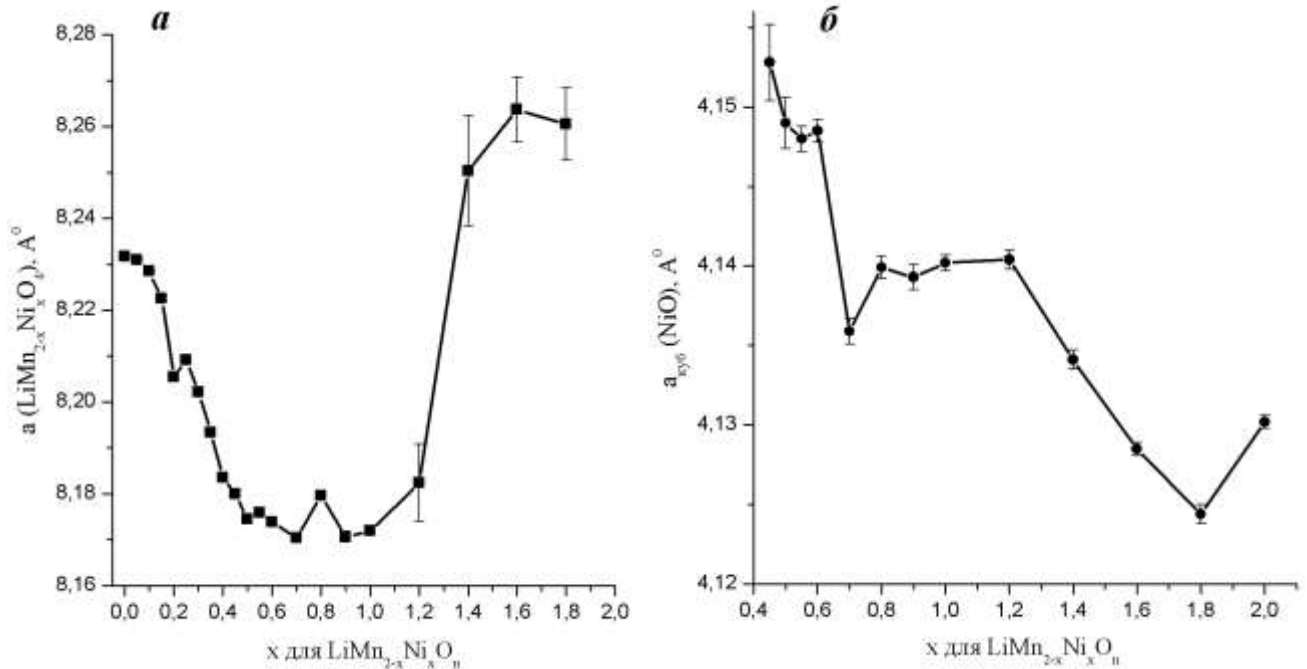


Рисунок 16 Сталі ґраток шпінельної (а) та гексагональної фази $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}$ (б) в оксидній системі $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_n$.

Одночасно зі шпінельною фазою утворюється і кубічний NiO , домішки якого виявляються на рентгенограмах, починаючи з $x = 0,45$. В разі виходу складу системи за межі гомогенності ($2,0 \geq x \geq 0,5$) утворюватимуться фази шпінелі $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$, карбонату літію та $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}$.

Показано, що практично сталі значення періоду ґратки шпінелі свідчить про незмінність її складу в межах $1,2 \geq x \geq 0,5$; за вищого вмісту нікелю її склад повинен змінюватися одночасно зі зменшенням середнього ступеня окиснення мангану. Натомість оксид $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}$ зі структурою NaCl міститиме більшу кількість літію при зростанні загального вмісту нікелю, про що свідчить зменшення сталої ґратки (рис. 17) та результати елементного аналізу.

За допомогою рентгенофазового аналізу (рис. 17а) встановлено, що при заміщенні мангану на нікель у структурі $\text{LiMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$ ($0,5 \geq x \geq 0$ у формулі $\text{LiMn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_n$) утворюється (за винятком випадку, коли $x = 0,5$) суміш карбонату літію, кількість якого збільшується при зростанні вмісту нікелю, та змішаного оксиду $(\text{Li},\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_2$ з шаруватою будовою.

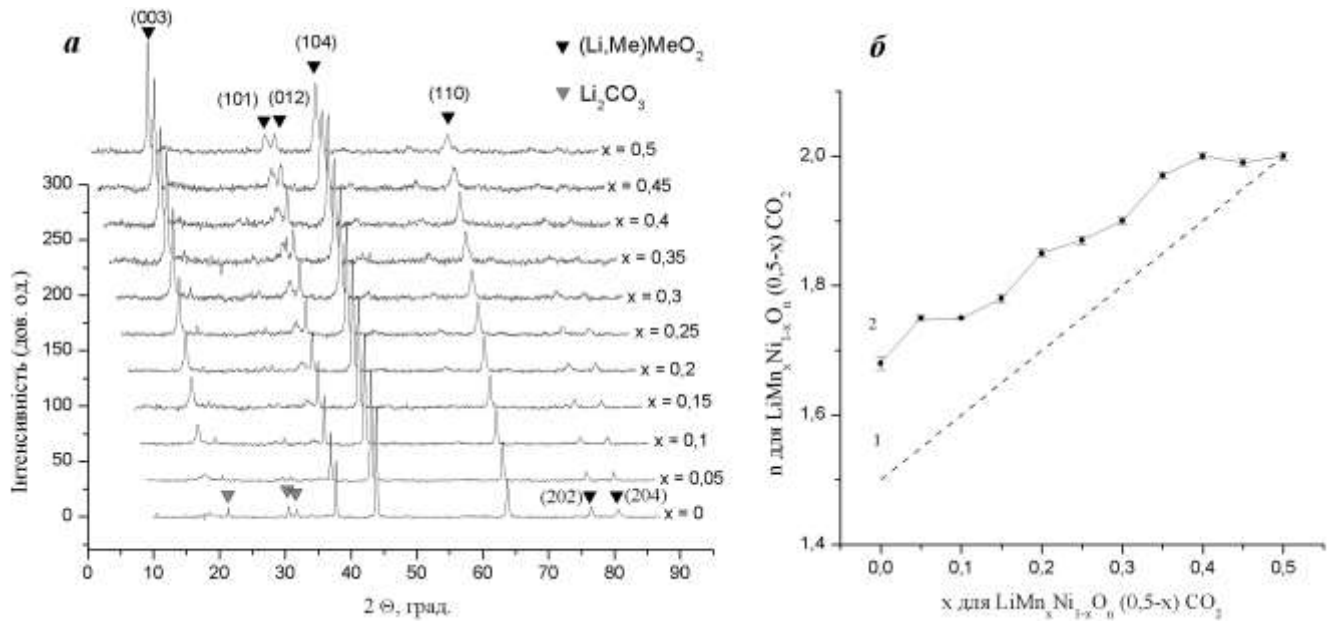


Рисунок 17 Рентгенограми (а) та залежність вмісту кисню n від складу зразків (б) $\text{LiMn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_n \cdot (0,5-x)\text{CO}_2$ ($0 \leq x \leq 0,5$) : 1 – розраховані, 2 – експериментальні значення

Результати елементного аналізу (рис. 17б) показують, що завдяки частковому окисненню нікелю до тривалентного стану та близьким значенням параметрів ґраток $\text{LiMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$, LiNiO_2 та NiO утворені оксидні фази слід розглядати як тверді розчини вищевказаних трьох компонентів.

При зростанні вмісту мангану відношення параметрів c/a (у гексагональній установці) дещо зростає від 4,895 до 4,93, що є доказом поступового перетворення кубічної структури оксиду на гексагональну. Збільшення відношень інтенсивностей ліній $I(003)/I(104)$ та $I(101)/I(006+102)$ також вказують на зростання викривлення кубічної ґратки до шаруватої гексагональної в разі зростання вмісту мангану. В той час ці значення менші двох, що вказує на значний ступінь катіонної розупорядкованості.

Визначено залежність фазового складу системи $\text{Li}_{1+3x}\text{Mn}_{2-2x}\text{Ni}_{2x}\text{O}_n$ від її хімічного складу. Встановлено, що при зміні складу системи від LiMn_2O_4 до Li_2NiO_n утворюються, залежно від значення x у формулі $\text{Li}_{1+3x}\text{Mn}_{2-2x}\text{Ni}_{2x}\text{O}_n$ наступні фази: шпінелі LiMn_2O_4 при $x = 0$; суміш Li_2MnO_3 та заміщеної шпінелі $\text{Li}[\text{Mn,Ni}]_2\text{O}_4$ при $0,2 \geq x \geq 0,1$. Заміщення мангану на нікель у структурі шпінельної фази підтверджується зменшенням параметра її ґратки при зростанні загального вмісту нікелю.

При $0,4 \geq x \geq 0,3$ замість Li_2MnO_3 утворюються кубічний $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}$ та гексагональний заміщений манганат $(\text{Li,Mn,Ni})_2\text{O}_2$, який, ймовірно, є твердим розчином $\text{Li}_2\text{MnO}_3 - \text{LiMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$. У межах складу $1 \geq x \geq 0,5$ співіснують фази гексагонального $(\text{Li,Mn,Ni})_2\text{O}_2$ та Li_2CO_3 (рисунок 18). Результати рентгенофазового аналізу узгоджуються з результатами елементного аналізу на кисень.

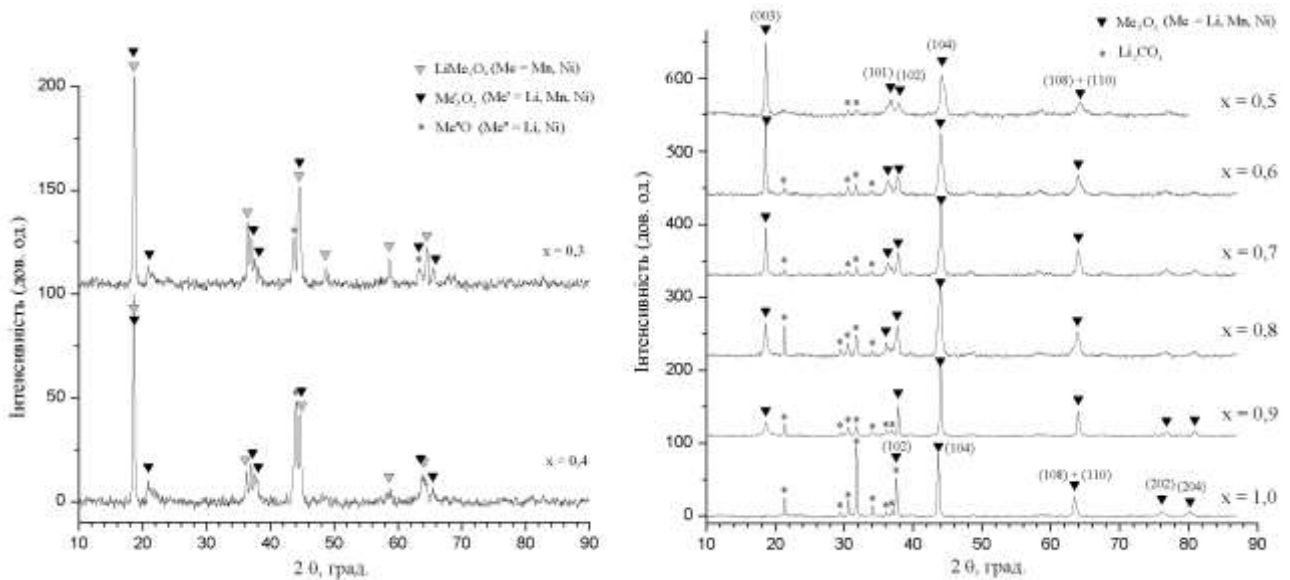


Рисунок 18 Дифрактограми зразків $\text{Li}_{1+3x}\text{Mn}_{2-2x}\text{Ni}_{2x}\text{O}_n$ ($1 \geq x \geq 0,3$)

У разі збільшення вмісту нікелю і літію відбувається поступова зміна симетрії ґратки від гексагональної до кубічної, що простежується за зменшенням відношення c/a від 5,0 до 4,899, тобто до величини, що відповідає утворенню ідеальної кубічної ґратки. Також зростає ступінь катіонної неупорядкованості, про що свідчить зменшення відношень інтенсивностей $I(003)/I(104)$ та $I(101)/I(102+006)$, що видно на рисунку 18, аж переходу до статистичного розподілу катіонів у $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}$ при $x = 1$.

Таким чином, в псевдопотрійній системі Li-Mn-Ni утворюються два типи твердих розчинів. Перший – тверді розчини всередині трикутника $\text{LiNiO}_2 - \text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2 - \text{NiO}$. Вони утворюються при заміщенні атомів мангану на нікель в структурі $\text{LiMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$. Другий тип – це шпінелі $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$, де частина атомів нікелю замінює атоми Mn у LiMn_2O_4 . Разом з фазами цих оксидів у сумішах можуть утворюватись карбонат літію та змішаний оксид літію-нікелю. Загальну картину результатів рентгенофазового аналізу можна подати у вигляді діаграми (рис. 19).

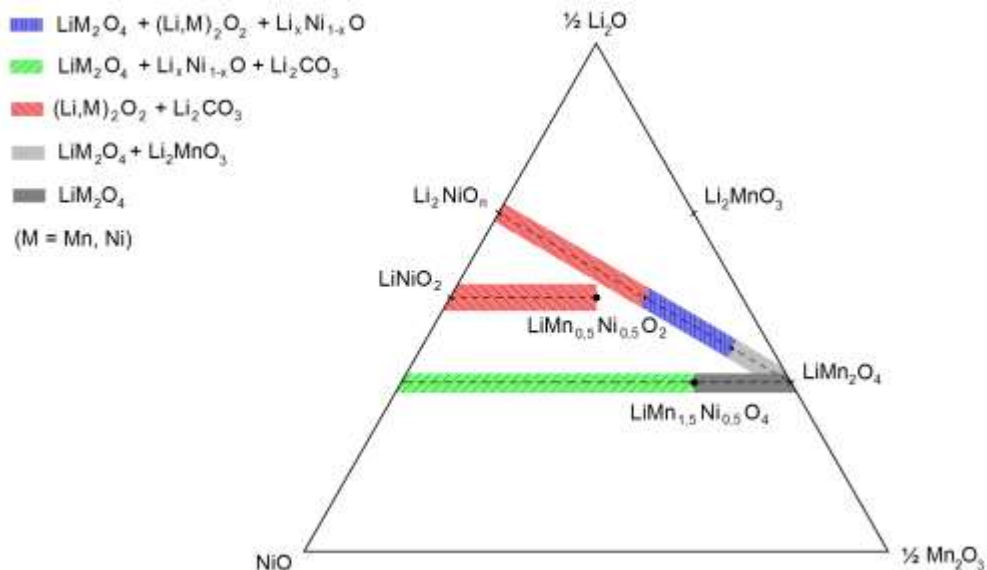


Рисунок 19 Фазова діаграма псевдопотрійної оксидної системи Li-Mn-Ni-(O₂)

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 форміатів як прекурсорів. До переваг цього методу слід віднести легкість гомогенізації завдяки присутності легкоплавкого форміату 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 ≤ 0,95; δ < 0,25) зі структурою шпінелі завдяки гомовалентному заміщенню атомів мангану на кобальт та LiMn_xCo_{1-x}O_{2+δ} (x ≤ 0,15; δ < 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 LiCoO₂ з LiMn₂O₄, а також LiCoO₂ з LiMn_{1,6}Co_{0,4}O₄ 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" LiMn_xCo_{1-x}O₂ та шпінельних фаз в даній області складів. Показано, що в перерізі LiCoO₂ – LiMn_{1,6}Co_{0,4}O₄ 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 формиатних прекурсорів на повітрі. Показано, що зміна кількісного співвідношення формиатів 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 окислення 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 $\text{Li-Mn-Ni-(O}_2)$ 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 $(\text{Li,Mn,Ni})_2\text{O}_2$ структурою.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації

1. Andriiko A.A. Stable phases of the isothermal (800°C) cross-section of the pseudo-ternary $\text{Li} - \text{Mn} - \text{Co} - \text{O}$ system / A.A. Andriiko, **A.Y. Shpak**, N.Y. Vlasenko, N.M. Stepanenko // Chemistry of Metals and Alloys. – 2008. – V. 1, Issue 3-4. – P. 283-287. *(Особистий внесок здобувача: виконання елементного аналізу, синтез зразків, інтерпретація результатів рентгенофазового аналізу, участь в обговоренні результатів та підготовка рукопису статті).*

2. **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. *(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, обробка та інтерпретація результатів рентгенофазового аналізу, виконання кількісного елементного аналізу, участь в обговоренні результатів та підготовка рукопису статті).*

3. **Шпак А.Є.** Твердофазний синтез стабільних сполук системи $\text{Li} - \text{Mn} - \text{O}$ / **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. *(Особистий внесок здобувача: інтерпретація результатів рентгенофазового аналізу, участь в обговоренні результатів та підготовка рукопису статті).*

4. 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. *(Особистий внесок здобувача: синтез зразків,*

інтерпретація результатів рентгенофазового аналізу, виконання хімічного аналізу, участь в обговоренні результатів і написанні статті).

5. 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. *(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, інтерпретація результатів рентгенофазового аналізу, виконання хімічного аналізу, участь у обговоренні результатів і написанні статті).*

Опубліковані праці апробаційного характеру

6. **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.

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

8. **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.

9. **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.

10. Андрійко О. О. Стабільні фази ізотермічного (800 °C) 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.

11. **Шпак А. Є.** Фазовий склад та електрохімічні властивості оксидів у системах LiCoO_2 – LiMn_2O_4 та 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.

Опубліковані праці, які додатково відображають наукові результати дисертації

12. **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. *(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, інтерпретація результатів*

рентгенофазового аналізу, виконання хімічного аналізу, участь в обговоренні результатів і написанні статті).

АНОТАЦІЯ

Шпак А. Є. Фазовий склад оксидів систем Li – Mn – Co та Li – Mn – Ni і дослідження їх структурних та електрохімічних властивостей. – Рукопис

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія. – Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського Національної академії наук України, Київ, 2016.

Досліджено фазовий склад продуктів піролізу $\text{LiMnO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ за різних температур. Було отримано зверхстехіометричні літій-манганові шпінелі та вивчено їх електрохімічні властивості.

Отримано оксиди $\text{LiMn}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_n$, $\text{LiMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_n$, $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{O}_n$, $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$, $\text{LiMn}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_n$, $\text{LiMn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_n$ та $\text{Li}_{1+3x}\text{Mn}_{2-2x}\text{Ni}_{2x}\text{O}_n$ піролізом формиатів чи нітратів. Було досліджено їхні електрохімічні характеристики, фазовий склад, вміст кисню та зміну основних структурних параметрів.

Було показано, що в системі $\text{LiMn}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_n$ можуть утворитися тверді розчини $\text{LiMn}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$ або суміші шпінельних $(\text{Li},\text{Mn},\text{Co})_3\text{O}_4$ та шаруватої $\text{Li}(\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2$ фаз.

Показано, що в оксидних системах $\text{LiMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_n$ та $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{O}_n$ утворюються катіондефіцитні заміщені кобальтати або суміші Li_2MnO_3 , шпінельних $\text{Li}(\text{Mn},\text{Co})_2\text{O}_4$ та шаруватих $\text{Li}(\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2$ фаз.

При заміні мангану на нікель у LiMn_2O_4 утворюються тверді розчини $\text{LiMn}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_4$ або багатофазна суміш шпінелі $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$, Li_2CO_3 та $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$. В системі $\text{LiMn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_n$ утворюються шаруватий $(\text{Li},\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_2$ та Li_2CO_3 .

В системі $\text{Li}_{1+3x}\text{Mn}_{2-2x}\text{Ni}_{2x}\text{O}_n$ утворюються багатофазні суміші, що містять шпінель $\text{LiMn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_4$, $\text{Li}_z\text{Ni}_{1-z}\text{O}$, шаруватий $(\text{Li},\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_2$ та Li_2CO_3 . Показана наявність структурних змін у фазах $(\text{Li},\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_2$ та $\text{Li}_z\text{Ni}_{1-z}\text{O}$ при зростанні вмісту нікелю у системах $\text{LiMn}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_n$, $\text{LiMn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_n$ та $\text{Li}_{1+3x}\text{Mn}_{2-2x}\text{Ni}_{2x}\text{O}_n$.

Ключові слова: шпінелі, фазовий склад, електрохімічні властивості, тверді розчини, структурні параметри, піроліз.

АННОТАЦИЯ

Шпак А. Е. Фазовый состав оксидов систем Li – Mn – Co и Li – Mn – Ni и исследование их структурных и электрохимических свойств. – Рукопись

Диссертация на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия. – Институт общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского НАН Украины, Киев, 2016.

Исследован фазовый состав продуктов пиролиза $\text{LiMnO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ при разных температурах. Были получены сверхстехиометрические литий-марганцевые шпинели и изучены их электрохимические свойства.

Получены оксиды $\text{LiMn}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_n$, $\text{LiMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_n$, $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{O}_n$, $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$, $\text{LiMn}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_n$, $\text{LiMn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_n$ и $\text{Li}_{1+3x}\text{Mn}_{2-2x}\text{Ni}_{2x}\text{O}_n$ пиролизом формиатов или нитратов. Были исследованы их электрохимические характеристики, фазовый состав, содержание кислорода и изменение основных структурных параметров.

Было показано, что в системе $\text{LiMn}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_n$ могут образовываться твёрдые растворы $\text{LiMn}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$, либо смеси шпинельных $(\text{Li},\text{Mn},\text{Co})_3\text{O}_4$ и слоистых $\text{Li}(\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2$ фаз.

Показано, что в оксидных системах $\text{LiMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_n$ и $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{O}_n$ образуются катиондефицитные замещённые кобальтаты либо смеси Li_2MnO_3 , шпинельных $\text{Li}(\text{Mn},\text{Co})_2\text{O}_4$ и слоистых $\text{Li}(\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2$ фаз.

При замещении марганца на никель в LiMn_2O_4 образуются твёрдые растворы $\text{LiMn}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_4$ либо многофазная смесь шпинели $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$, Li_2CO_3 та $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$. В системе $\text{LiMn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_n$ образуются слоистый $(\text{Li},\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_2$ и Li_2CO_3 .

В системе $\text{Li}_{1+3x}\text{Mn}_{2-2x}\text{Ni}_{2x}\text{O}_n$ образуются многофазные смеси, что содержат шпинель $\text{LiMn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_4$, $\text{Li}_z\text{Ni}_{1-z}\text{O}$, слоистый $(\text{Li},\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_2$ и Li_2CO_3 . Показано наличие структурных изменений в фазах $(\text{Li},\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_2$ и $\text{Li}_z\text{Ni}_{1-z}\text{O}$ при возрастании содержания никеля в системах $\text{LiMn}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_n$, $\text{LiMn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_n$ и $\text{Li}_{1+3x}\text{Mn}_{2-2x}\text{Ni}_{2x}\text{O}_n$.

Ключевые слова: шпинели, фазовый состав, электрохимические свойства, твёрдые растворы, структурные параметры, пиролиз.

SUMMARY

Shpak A. E. Phase composition of oxides of Li - Mn - Co and Li - Mn – Ni systems and investigation their structural and electrochemical properties. –

Manuscript

Thesis for a Ph.D. degree in speciality 02.00.01 – inorganic chemistry. – V. I. Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry NAS of Ukraine, Kyiv, 2016.

Phase composition of $\text{LiMnO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ pyrolysis products at different temperatures was investigated. Overstoichiometric lithium-manganese spinels were obtained and their electrochemical properties were examined.

Oxides $\text{LiMn}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_n$, $\text{LiMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_n$, $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{O}_n$, $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$, $\text{LiMn}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_n$, $\text{LiMn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_n$ and $\text{Li}_{1+3x}\text{Mn}_{2-2x}\text{Ni}_{2x}\text{O}_n$ were obtained by formates or nitrates pyrolysis. Electrochemical characteristics, phase composition, oxygen content and changes of main structure parameters of prepared oxides were investigated.

It was shown that solid solutions $\text{LiMn}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$ or mixtures of spinel $(\text{Li},\text{Mn},\text{Co})_3\text{O}_4$ or layered $\text{Li}(\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2$ phases can form in $\text{LiMn}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_n$ system. Doped defect lithium cobaltates or mixtures of Li_2MnO_3 , spinel $\text{Li}(\text{Mn},\text{Co})_2\text{O}_4$ and layered $\text{Li}(\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2$ phases form in oxide systems $\text{LiMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_n$ and $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{O}_n$.

Solid solutions $\text{LiMn}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_4$ or multiphase mixtures of spinel $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$, Li_2CO_3 and $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ can form with the substitution of Mn atoms to Ni in LiMn_2O_4 . Phases of layered $(\text{Li},\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_2$ and Li_2CO_3 form in $\text{LiMn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_n$ oxide system.

Multiphase mixtures of spinel $\text{LiMn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_4$, $\text{Li}_z\text{Ni}_{1-z}\text{O}$, layered $(\text{Li},\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_2$ and Li_2CO_3 form in oxide system $\text{Li}_{1+3x}\text{Mn}_{2-2x}\text{Ni}_{2x}\text{O}_n$. It was shown structure changes in $(\text{Li},\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_2$ та $\text{Li}_z\text{Ni}_{1-z}\text{O}$ phases with the increasing of Ni content in $\text{LiMn}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_n$, $\text{LiMn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_n$ and $\text{Li}_{1+3x}\text{Mn}_{2-2x}\text{Ni}_{2x}\text{O}_n$ oxide systems.

Keywords: spinels, phase composition, electrochemical properties, solid solutions, structure parameters, pyrolysis.